

**Supramolekulare Wirt-Gast-Systeme und ihre
Anwendung: Detektion von Explosivstoffen**

Dissertation in Chemie

angefertigt am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

von

Christian Kreutz

aus

Trier

Bonn, Februar 2007

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2003 bis Februar 2007 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. J. Bargon am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn erstellt.

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Referent: Prof. Dr. J. Bargon
2. Referent: Prof. Dr. S. Waldvogel
3. Referent: Prof. Dr. F. Vögtle
4. Referent: Prof. Dr. H. Mommsen

Tag der Promotion: 2007

Für Lisa, und zu Ehren von
Prof. Dr. Joachim Bargon.

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen
als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die Zitate
kenntlich gemacht habe.

„Die Kunst ist, einmal mehr aufzustehen, als man umgeworfen wird.“

Winston Churchill

Danksagung

Herrn Prof. Dr. J. Bargon danke ich für seine intensive Betreuung und Unterstützung nicht nur während der Durchführung meiner Dissertation in seinem Arbeitskreis.

Herrn Prof. Dr. H. Waldvogel danke ich für die Übernahme des Korreferates, sowie für die interessante, interdisziplinäre Zusammenarbeit während des letzten Jahres.

Herrn Prof. Dr. F. Vögtle danke ich für die Abnahme meiner Promotionsprüfung und stellvertretend für eine ganze Generation an „Bargonauten“ für die hervorragende Zusammenarbeit während der letzten 20 Jahre.

Herrn Prof. Dr. Mommsen danke ich für die Abnahme meiner Promotionsprüfung.

Für die Bereitstellung und Synthese der untersuchten Substanzen danke ich den Arbeitskreisen von Herrn Prof. Dr. J.M.J. Frechet aus Berkeley, Herrn Prof. Dr. I. Stibor aus Prag, Herrn Prof. K. Müllen aus Mainz, sowie Herrn Prof. Dr. S. Waldvogel aus Bonn und allen Mitarbeitern.

Für die Unterstützung meiner Arbeit möchte ich mich herzlichst bei der Studienstiftung des Deutschen Volkes für das Promotionstipendium bedanken, sowie bei dem Wehrwissenschaftlichen Institut für Werk-, Explosiv- und Betriebsstoffe der Deutschen Bundeswehr für finanzielle Projektunterstützung.

Danke an Herrn Dipl. Ing. R. Fligg und Werner den „Bonbononkel“ Wendler für viele Stunden der Hilfe und Unterstützung.

Vielen Dank an Frau Technau für die tatkräftige Unterstützung bei jeglichen anfallenden organisatorischen Fragen.

Auf keinen Fall möchte ich die Kollegen Jürgen Lörge und Boris Graewe vergessen und Ihnen für Ihre tatkräftige Unterstützung und Freundschaft in den letzten 3 Jahren danken.

Einen besonderen Dank gilt „meinem“ Bürokollegen, dem guten Geist der PC, Herrn Jojo Hünerbein, der mich in allen erdenklichen Lagen und Situationen unterstützt und begleitet hat. Ohne seine erheiternde Art, wäre gerade das letzte Jahr meiner Promotion recht einsam gewesen.

Einen lieben Dank an alle Bargonauten die ich hier nicht namentlich erwähnt habe.

Herrn Böhmer und seiner Elektronikwerkstatt, sowie Herrn Backhausen und seiner Feinmechanik danke ich vor allen für die zuvorkommende und schnelle Hilfe in so manchen Situationen.

Mein besonderer Dank gilt meiner liebe Freundin Lisa Maus, die mir in allen Lebenslagen immer zur Seite gestanden und immer zu mir gehalten hat.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinem Studienkollegen und langjährigen Freund Herrn Domonkos Feher, mit dem ich so manches Abenteuer der besonderen Art erleben durfte.

Ich danke meinen Freunden Darius Kremer, Marius Müller und Tomas Aszymian für Ihre langjährige Freundschaft, die weit über die Studienzeit hinausreicht.

Meinen Eltern danke ich für die unermüdliche Unterstützung, die mir nicht nur während meines Studiums von ihnen widerfahren ist.

Für die Durchsicht der Promotionsarbeit und die Unterstützung in den letzten Jahren bedanke ich mich herzlichst bei Frau und Herrn Dr. Maus.

Herrn Dr. H. Schmidt und Herrn Dr. H. Lander danke ich für den Urlaub während meiner Probezeit bei der Robert Bosch GmbH und Ihr Vertrauen das ich die Arbeit, trotz Berufsalltag, in einen zeitlich vertretbaren Rahmen beenden kann.

Allen Kollegen bei der Robert Bosch GmbH danke ich für das beharrliche Nachfragen nach dem Stand meiner Promotionsarbeit, insbesondere mein lieber Kollege Herr Jäger sei hier genannt. .

Vielen Dank an Jürgen Klinsmann und Co für die tolle Leistung bei der WM. Ohne die WM wäre die Arbeit bestimmt 2 Monate eher fertig geworden.

An letzter Stelle aber sicherlich nicht zu letzt bedanke ich mich bei meinen „alten“ Chemielehrerrinnen Frau Dr. Angelsdorf und Frau Pastewka. Ohne Ihren unermüdlichen Einsatz, während meiner Schulzeit, wäre ich sicherlich niemals auf die Idee gekommen Chemie zu studieren. Vielen Dank hierfür.

INHALTSVERZEICHNIS

1. KURZFASSUNG	1
2. EINLEITUNG	2
3. SENSORIK	3
3.1. Definition des Sensorbegriffs	3
3.2. Aufbau und Prinzip eines Sensors	3
3.3. Transducerprinzipien	4
3.3.1. Elektrochemische Sensoren	5
3.3.2. Halbleitersensoren	6
3.3.3. Wärmetönungssensoren	7
3.3.4. Fluoreszenzsensoren	7
3.3.5. Massensensitive Sensoren	8
3.4. Elektronische Nasen	8
3.4.1. Der Piezoelektrische Effekt	9
3.4.2. Quarz als Piezoelektrikum	11
3.4.3. Die Sauerbreybeziehung	13
3.4.4. Hochfrequenzschwingquarze	15
3.4.5. Funktionalisierung von Schwingquarzen	18
3.4.6. Das Dropcoating-Verfahren	19
3.4.7. Das Spincoating-Verfahren	19
3.4.8. Das Airbrush-Verfahren	20
3.4.9. Das Elektrospray-Verfahren	20
3.4.10. Adsorption an Oberflächen	24
3.4.11. Multikomponenten Gasmischanlage	25
3.4.12. Messungen mit HFF-Quarzen	27
4. SUPRAMOLEKULARE CHEMIE	29
4.1. Wirstsubstanzen	32

4.2. Dendrimere	33
4.2.1. Generelle Synthesestrategie bei Dendrimeren.....	35
4.3. Dendronisierte Polymere	36
4.3.1. Synthese der dendronisierten Polymere.....	37
4.3.2. Verwendete dendronisierte Polymere	39
4.3.3. Screeningergebnisse mit dendronisierten Polymeren.....	40
4.4. Calixarene	43
4.4.1. Synthese von Calixarenen.....	44
4.4.2. Anwendungen von Calixarenen	46
4.4.3. Untersuchte Calixarene	47
4.4.4. Screeningergebnisse Gruppe 1.....	48
4.4.5. Screeningergebnisse Gruppe 2.....	51
4.4.6. Screeningergebnisse Gruppe 3.....	55
4.4.7. Screeningergebnisse der Gruppe 4.....	58
4.5. Polyphenylene Dendrimere	62
4.5.1. Verwendete polyphenylene Dendrimere	65
4.5.2. Screeningergebnisse der polyphenylenen Dendrimere.....	67
5. HOCHFREQUENTE SCHWINGQUARZE	71
5.1. Allgemeines	71
6. MOBILE SPRENGSTOFFSENSORIK MIT SCHWINGQUARZEN.....	75
6.1. Allgemeines	75
6.2. Sensorantworten auf Mononitroaromaten	77
6.2.1. Detektierung von Explosivstoffen in der Gasphase	79
6.3. Konzeption und Konstruktion einer mobilen Messeinheit „RoboNose“	84
6.3.1. Die Basiseinheit.....	84
6.3.2. Dynamische Quellsuche mit Hilfe von „RoboNose“	87
6.3.3. Ausbreitungsgeschwindigkeit	89
6.3.4. Bewegung auf die Geruchsquelle zu	90
6.3.5. Strategie 1 – Geschlossener Versuchsraum	92

Strategie 2 – Verbesserung von Empfindlichkeit und Kinetik	95
6.4. 200 MHz - Schwingquarze	97
6.4.1. Nachweis von Nitroaromaten	98
6.4.2. Nachweis von Peroxiden	101
6.5. Querempfindlichkeiten	102
6.6. Fazit	104
7. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	105
8. TABELLENANHANG	106
9. LITERATURVERZEICHNIS.....	123

1. **Kurzfassung**

In dieser Arbeit wurden aus dem mittlerweile riesigen Gebiet der supramolekularen Chemie verschiedenste Materialien als sensoraktive Substanzen auf Schwingquarzwagen aufgebracht und auf ihre Tauglichkeit hin geprüft, als so genannte „elektronische Nasen“ gasförmige Analyten nachzuweisen. Hierbei wurden insgesamt über 50 verschiedene Materialien aus dem Gebiet der Calixarene, dendronisierten Polymere, den polyphenylenen Dendrimere, sowie den Triphenylketalen in einem systematischen Screening einem möglichst breiten Spektrum von Analyten ausgesetzt. Ziel dieser Messungen war die Untersuchung von Struktur-Wechselwirkungs-Beziehungen im Hinblick auf eine mögliche Anwendung auf dem Gebiet der Sensorik. Die geschickte Wahl von supramolekularen Materialien als „Filterebene“ auf einem Sensor ist jedoch nur die eine Seite der „Medaille“. Die andere ist die verwendete Methodik an sich und deren Nachweisempfindlichkeit. Diesbezüglich wurde im zweiten Teil dieser Untersuchung an der Empfindlichkeitssteigerung der verwendeten Schwingquarze gearbeitet. Ein Schwingquarz, der die Massenbelegung auf seiner Oberfläche gravimetrisch erfasst, arbeitet umso empfindlicher, je höher die Frequenz der erregten Schwingung ist. Um eine höhere Resonanzfrequenz zu erreichen, muss jedoch im gleichen Maße die Dicke der schwingenden Quarzscheibe verringert werden, wodurch sehr schnell die Fragilität des Quarzes erhöht wird. Aus diesen Gründen werden für sensorischen Anwendungen gängigerweise 10 MHz Schwingquarze verwendet, die einen guten Kompromiss aus Stabilität und Sensitivität bilden. In dieser Arbeit werden unter anderem die so genannten HFF-Schwingquarze vorgestellt, die bei relativ gleich bleibender Stabilität Frequenzbereiche von bis zu 200 MHz abdecken und somit wesentlich empfindlicher als die herkömmlichen 10 MHz arbeiten. Diese Entwicklung ermöglichte im anwendungsspezifischen Teil dieser Arbeit die erste gravimetrische Detektion des Sprengstoffes TNT bei Raumtemperatur auf der Basis eines Schwingquarzes.

2. Einleitung

Wer einen „guten Riecher“ besitzt, hat im Leben häufig die „Nase vorn“. Dass diese alte Binsenweisheit auch heute nichts an Ihrer Aktualität verloren hat, zeigt die jüngste Vergabe des Nobelpreises in Medizin von 2004 an die Forscher Linda Buck und Richard Axel, die sich ausgiebig mit dem menschlichen Geruchssinn beschäftigt haben. Obwohl der menschliche Geruchssinn gemeinhin oft als „niederer“ Sinn bezeichnet wird, ist er für den Menschen überlebenswichtig. Dies wurde 2004 auch von dem Bochumer Zellphysiologen H. Hatt auf eindrucksvolle Art bewiesen [1]. Er konnte feststellen, dass die männliche Nase Geruchsrezeptoren besitzt, die auch auf Spermien zu finden sind. Der Rezeptor wird zur Identifikation des „Maiglöckchendufts“ benutzt, der auch von der weiblichen Eizelle als „Wegweiser“ für die Spermien abgegeben wird. Fehlt den Spermien dieser Geruchsrezeptor oder ist er defekt, geht es den Spermien wie einem Autoradio ohne Antenne – sie haben keinen Empfang. Aber auch bereits bei der Partnerwahl spielt der Geruch des Gegenübers eine entscheidende Rolle. Werden bei einem ersten Treffen nicht die „richtigen“ Pheromone verbreitet, kann es vorkommen, dass ein Partner den anderen buchstäblich „nicht riechen“ kann. Noch weitaus wichtiger und ungleich ausgeprägter ist der Geruchssinn bei Tieren vorzufinden. Bei der Trüffelernte z.B. macht man sich den hervorragenden Geruchssinn der Wildschweine zu nutze. Trüffelknollen enthalten denselben Sexuallockstoff, den paarungsbereite Wildschweine aussenden. Hunde können mit ihrer Nase noch Fährten verfolgen, die sich hunderte von Kilometern entfernt befinden. Das Riechzentrum eines Hundes ist dafür aber auch etwa vierzig Mal größer als das des Menschen. Außerdem hat der Hund ein bedeutend größeres Riechhirn. Auf der Riechschleimhaut des Hundes befinden sich ca. 220 Millionen Riechzellen, beim Menschen nur ca. 5 Millionen! So ist es nicht verwunderlich, dass der Hund und sein Riechorgan für den Menschen von unersetzlichem Wert sind. Hunde können Sprengstoffe, Geldscheine, Drogen, Leichen und vieles mehr „erschnüffeln“ und tragen somit sehr zur allgemeinen Sicherheit bei. Der einzige Nachteil besteht in der kosten und –zeitintensiven Ausbildung so genannter Spürhunde. Auch können diese verständlicherweise nicht kontinuierlich „genutzt“ werden, da die Tiere mit der Zeit ermüden. Auf industrieller Ebene bedient man sich häufig einiger technischer Pendants, wie z.B. der so genannten „elektronischen Nasen“, die zu der Gruppe der Sensoren gehören.

3. Sensorik

3.1. Definition des Sensorbegriffs

Ein chemischer Sensor wird nach IUPAC wie folgt definiert: „A chemical sensor is a (small) device that transforms chemical information ranging from concentration of a specific sample component to total composition analysis, into an analytically useful signal” [2].

Ein Sensor ist also in der Lage, chemische Informationen, wie z.B. Konzentrationsänderungen, in auswertbare elektrische Signale umzuwandeln. Da eine Konzentrationsänderung auch ein negatives Vorzeichen haben kann, muss ein Sensor auch diese, also in beide Richtungen erfassen können. Durch diese Definition werden sowohl Teststreifen als auch Prüfröhrchen als Sensoren ausgeschlossen. Auch zählt man die instrumentell-analytischen Großgeräte (z. B. GC-MS, GC-IR) nicht zu den Sensoren [3,4].

3.2. Aufbau und Prinzip eines Sensors

Der Begriff Sensor leitet sich aus dem lateinischen „sensus“ (Empfindung) ab. In der belebten Natur sind es die Sinne, die es den Lebewesen ermöglichen, ihre Umwelt wahrzunehmen, Gefahren zu erkennen und sich zu schützen. Die menschlichen Sensoren, wie z.B. der Tastsinn, können jedoch meist nur qualitative Aussagen machen. Der Mensch kann zwar über den Tastsinn z.B. einen warmen von einem kalten Kaffee unterscheiden, jedoch kann er keine Aussage über die absolute Temperatur des Kaffees treffen.

Hiefür stehen dem Menschen maschinelle Sensoren zur Seite, wie z.B. ein Thermometer. In vielen Bereichen übertreffen die maschinellen Sensoren die Wahrnehmungsfähigkeit des Menschen. Das Mikroskop zeigt Strukturen, die das menschliche Auge nicht mehr sehen kann, und ein Mikrofon nimmt Geräusche wahr, die das menschliche Ohr nicht mehr zu hören vermag.

Ein Sensor besteht in seinem Aufbau im Allgemeinen aus drei verschiedenen Ebenen (Abbildung 1). Dies ist zum einen die Erkennungsebene, die auf die zu messende Größe mit einer Detektierung reagieren muss. Zum zweiten wandelt ein Transducer diese

Messgröße in ein elektronisches Signal um, und eine dahinter geschaltete Elektronik erfasst und verarbeitet das Messsignal.

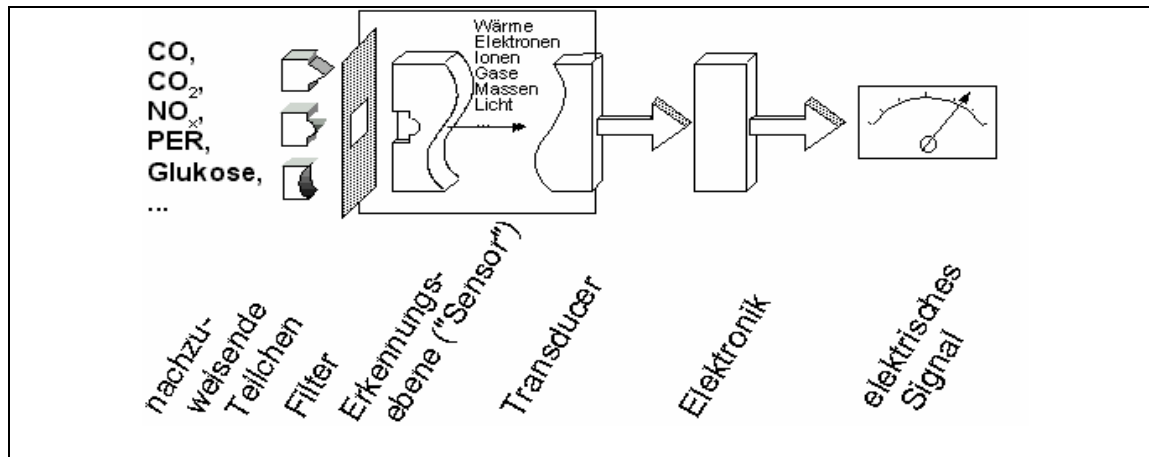


Abbildung 1: Schematische Darstellung eines modular aufgebauten chemischen Sensorsystems [5].

Die entscheidende dieser drei Ebenen ist die Erkennungsebene. Ihre Beschaffenheit entscheidet, welche der möglichen detektierbaren Messgrößen erfasst wird. In obiger Abbildung ist sie z.B. so beschaffen, dass lediglich der mittlere der drei Bausteine vom Sensor erkannt wird. Somit ist die Auswahl einer geeigneten Erkennungsebene zur Realisierung eines Sensors sehr wichtig. Durch den nachfolgenden Transducer werden das Prinzip der sensorischen Erkennung und die Art der erfassten Messgröße definiert. Die in dieser Arbeit verwendeten Sensoren sind ausschließlich massensensitive Transducer. Es handelt sich um Resonanzsensoren auf der Basis der Schwingquarzwage. Die Schwingquarzwage, auch QMB (aus dem Englischen für **q**uartz-**m**icro-**b**alance) genannt, wird in den nächsten Kapiteln näher beschrieben.

3.3. Transducerprinzipien

Es gibt verschiedene Methoden und Möglichkeiten, ein chemisches Signal in ein elektronisches umzuwandeln. Die Wahl des benutzten Transducers bestimmt hierbei die Art und Weise der Signalumwandlung. Mittels der verwendeten Effekte bei der Messung kann man die chemischen Sensoren in unterschiedliche Gruppen einteilen. Dies sind z.B. die elektrochemischen, massensensitiven, Wärmetönungs-, Halbleiter-, und die optischen Sensoren (Tabelle 1). Einen sehr guten Überblick über die verschiedenen Sensortypen wurde von Janata et al. verfasst [6].

Transducer	Sensitives Material	Messsignal
Halbleitende Metalloxide (M.O.S., Taguchi)	Dotierte halbleitende Metalloxide (SnO ₂ , GaO)	Widerstandsänderung
Schwingquarze (QMB); Oberflächenwellenleiter (SAW)	organische oder anorganische Beschichtungen	Frequenzänderung aufgrund einer Massenänderung
Leitfähige Polymere	Modifizierte leitfähige Polymere	Widerstandsänderung
Katalytischer Feld-Effekt Sensor (MOSFET)	Katalytische Metalle	Änderung der Arbeitskurve
Pellistor	Katalysator	Temperaturänderung aufgrund einer chemischen Reaktion
Fluoreszenzsensor	Organische Farbstoffe	Änderung der Lichtintensität

Tabelle 1: Beispiele für Sensoren und ihre verwendeten Transducerprinzipien.

3.3.1. Elektrochemische Sensoren

Zu der weit verbreiteten Gruppe der elektrochemischen Sensoren gehören die potentiometrischen, amperometrischen und konduktometrischen Sensoren. Der Aufbau dieser Sensoren ist in allen Fällen sehr ähnlich, lediglich die gemessene elektrische Größe variiert. Wichtigster Bestandteil dieser Sensoren ist der Elektrolyt, der je nach Messprinzip seine leitenden Eigenschaften (konduktometrischer Betrieb) oder seine isolierenden Eigenschaften (kapazitiver Betrieb) ändert. Allen Typen ist gemeinsam, dass sie Substanzen nachweisen können, die im flüssigen Medium als Ionen vorliegen. Demnach liegt ihr Haupteinsatzgebiet in der Analytik von Flüssigkeiten, wo sie beispielsweise Wasserstoff-, Natrium-, Kalium-, Chlorid-, Nitrat- oder auch Phosphationen quantitativ bestimmen können. Das bekannteste und im Laboralltag

häufig eingesetzte Beispiel eines solchen Sensors ist die zur Bestimmung des pH-Wertes verwendete Glaselektrode. Eine Sonderrolle spielen die Festkörperelektrolyt-Sensoren, deren bekanntester Vertreter die Lambdasonde zur Abgasbestimmung im Katalysator ist. Festkörperelektrolyt-Sensoren ionisieren neutrale Gase, um über die dadurch entstehende Spannungsdifferenz das zu untersuchende Gas zu analysieren. Bei der Lambdasonde wird auf diese Weise die für eine saubere Verbrennung im Motor nötige Sauerstoffkonzentration eingestellt.

3.3.2. Halbleitersensoren

Halbleitergassensoren (Abbildung 2) bestehen aus einer halbleitenden gassensitiven Schicht, die auf ein Keramiksubstrat aufgebracht wird. Das am häufigsten verwendete Beschichtungsmaterial ist Zinndioxid. Lagert sich ein Gas aus der Umgebungsluft an die Schicht an, ändert sich der Widerstand zwischen den beiden Leitern.

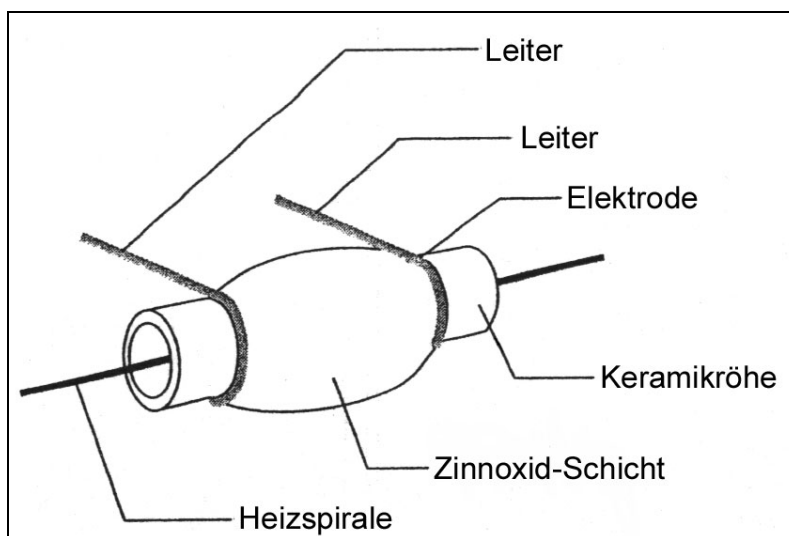


Abbildung 2: Aufbau eines Metalloxidsensors [7].

In normaler sauerstoffhaltiger Atmosphäre wird Sauerstoff aufgrund seiner hohen Elektronenaffinität an der Oberfläche der Halbleiterpartikel adsorbiert. Hierbei kommt es zu einem Elektronenübergang vom Sauerstoff in das Leitungsband des SnO_2 . In dessen Folge steigt der Widerstand an. Werden der Luft ein oder mehrere reduzierende Gase (z.B. CH_4 oder CO) zugesetzt, werden auch diese Gase an der SnO_2 -Oberfläche adsorbiert. Dort werden sie von dem durch die Elektronen aktivierten Sauerstoff oxidiert. Durch die resultierende Verringerung der adsorbierten Sauerstoffmenge wird die Potentialbarriere herabgesetzt, und der Elektronenfluss durch die aufgebrauchte

Schicht wird erleichtert. In Folge sinkt der Sensorwiderstand ab. Ein weit verbreiteter Sensor auf Basis von Metalloxiden ist der TGS-Sensor¹, der zur Erfassung von Kohlenmonoxid und in diesem Zusammenhang auch als „Feuermelder“ benutzt wird.

3.3.3. Wärmetönungssensoren

Wärmetönungssensoren, oder auch Pellistoren genannt, bestehen aus einer winzigen Heizwendel, auf deren Oberfläche ein katalytisch aktives Material wie Pd oder Pt aufgebracht ist. Die Wärmetönungsmessmethode beruht auf der katalytischen Verbrennung oder Oxydation der auf das Heizelement gelangten Gase, bei der sich die Temperatur der Sensoreinheit ändert. Der elektrische Widerstand des Sensors ändert sich proportional zur Gaskonzentration und kann so als Warnsensor für erhöhte Konzentrationen von brennbaren Gasen verwendet werden.

3.3.4. Fluoreszenzsensoren

Bestrahlt man Moleküle mit einem breiten Spektrum von Licht verschiedenster Wellenlängen, so stellt man fest, dass nur Strahlung bestimmten Energieinhalts absorbiert wird. Es handelt sich hierbei um genau die Energie, die von den Valenzelektronen des Moleküls benötigt wird, um von einem Orbital tieferer Energie (Elektron im Grundzustand) in ein Orbital höherer Energie (Elektron im angeregten Zustand) angehoben zu werden. Detektiert man nun die von diesen angeregten Molekülen emittierte Strahlung und trägt deren Intensität gegen die Wellenlänge auf, so erhält man ein Emissionsspektrum, im Speziellen ein Fluoreszenzspektrum. Der Energieunterschied zwischen dem angeregten und dem Grundzustand entspricht exakt der Energie, die vorher von dem Molekül absorbiert wurde. Die Intensität einer solchen Fluoreszenzbande hängt stark von der Anwesenheit von Fremdmolekülen ab. So kann es vorkommen, dass ein ansonsten stark fluoreszierender Stoff bei Anwesenheit eines anderen Moleküls nicht mehr zu fluoreszieren vermag. Dieses Phänomen wird Fluoreszenzlöschung oder auch Quenching genannt. Nach diesem Prinzip arbeitet der so

¹ Taguchi-Gassensor

genannte Fido-Sprengstoffdetektor, der in Zusammenarbeit von Prof. T. Swager [8] und der Firma Nomadics [9] zurzeit getestet wird.

3.3.5. Massensensitive Sensoren

Bei massensensitiven Sensoren wird die Frequenzänderung eines Oszillators aufgrund der Sorption von Fremdmolekülen und der damit einhergehenden Gewichtszunahme auf dessen Oberfläche gemessen. Als Oszillatormaterial wird üblicherweise Quarz verwendet, der in der Lage ist, elektrische Impulse in periodische Deformationsschwingungen umzuwandeln. Dieses Phänomen wird auch piezoelektrischer Effekt genannt. Sehr häufig findet man solche gravimetrisch arbeitenden Sensoren in der Literatur auch unter dem Stichwort „elektronische Nasen“ [10].

3.4. Elektronische Nasen

In vielen Zweigen industrieller Herstellungsprozesse wird noch heute die subjektive Sinneswahrnehmung zur Qualitätssicherung von Produkten herangezogen. In Kaffeeanbaugebieten wird die Qualität der zu exportierenden Kaffeebohnen durch „erriechen“ des Aromabouquets von speziell ausgebildeten Aromaexperten bewertet. Da dieses Bewertungsverfahren auf lange Sicht wenig profitabel ist und unter der jeweiligen subjektiven Wahrnehmung leidet, finden mehr und mehr die so genannten elektronischen Nasen auf diesen Gebieten ihre Anwendung. Solche Sensoren werden heutzutage bereits im Umweltschutz [11], zur Arbeitsplatzkontrolle [12] oder zur Qualitätskontrolle von Lebensmittelprodukten und Verpackungen [13] [14] genutzt. Der Vorteil dieser Sensoren liegt in ihrer objektiven Bewertung und der kontinuierlichen Überwachung. Da ein Aromabouquet zumeist aus einem sehr komplexen Gemisch unterschiedlichster Komponenten besteht, werden zu ihrer Überwachung mehrere Sensoren zu einem so genannten „Array“ zusammengefasst. Idealerweise reagiert jeder Einzelsensor auf die einzelnen Komponenten eines Bouquets mit unterschiedlicher Intensität. Durch die Verknüpfung aller Signale kann ein so genannter Fingerabdruck oder auch Fingerprint des Gemisches erstellt werden, der zur Qualitätssicherung benutzt werden kann.

Bei gravimetrisch arbeitenden Sensoren, wie dem Schwingquarz, erreicht man eine solche unterschiedliche Signalintensität auf verschiedene Komponenten eines Gemisches durch die Verwendung selektiver Beschichtungsmaterialien auf dem piezoelektrischen Material. Werden die Komponenten eines Gases an eine solche Oberfläche angelagert, führt das zu einer Erhöhung der schwingenden Masse und damit zu einer Erniedrigung der Resonanzfrequenz. (siehe Kapitel 3.4.3)

3.4.1. Der Piezoelektrische Effekt

Der piezoelektrische Effekt² wurde erstmals von den Gebrüdern Jacques und Pierre Curie 1880 nachgewiesen. Bei Versuchen mit Turmalinkristallen fanden sie heraus, dass auf bestimmten Kristallen bei mechanischer Beanspruchung Ladungen entstehen, die sich proportional zur Beanspruchung verhalten. Heutzutage sind einige solcher Materialien, wie z.B. Quarz, Bariumtitanat und Lithiumniobat, bekannt. Allen Materialien ist gemeinsam, dass sie eine oder mehrere polare Achsen in ihrem Kristallgitter aufweisen. Als polare Achse bezeichnet man eine Achse, deren beide Enden nicht vertauschbar sind, also der Kristallkörper nicht durch Drehung um 180° mit der ursprünglichen Position in Deckung gebracht werden kann.

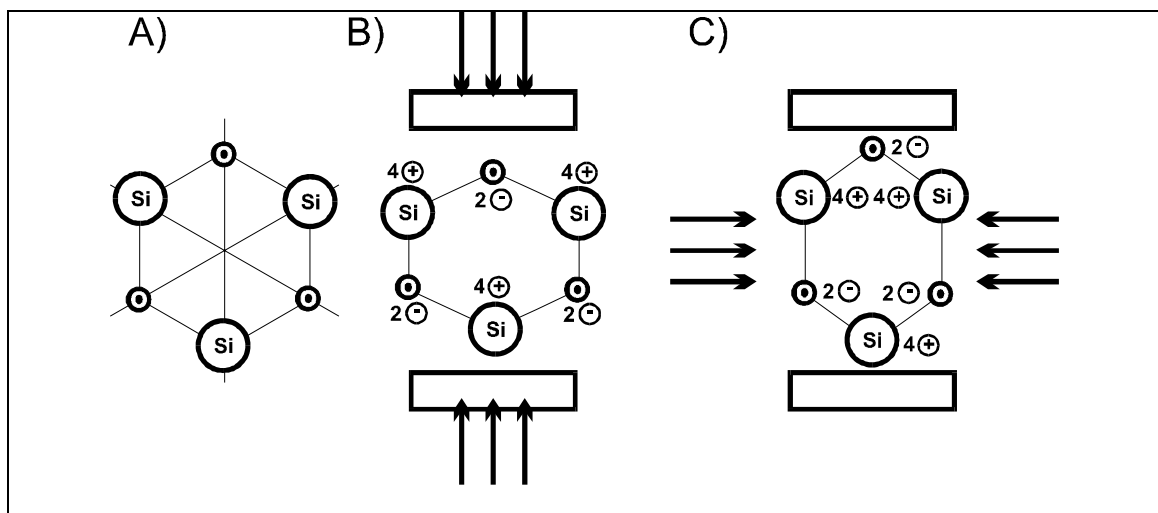


Abbildung 3: Der Piezoelektrische Effekt am Beispiel von Quarz, A) ohne Druck, B) longitudinale Druckausübung, C) transversale Druckausübung [15].

² piezo= griech. „ich drücke“

Dies ist immer dann der Fall, wenn die Kristallstruktur keine zentrosymmetrischen Symmetrieelemente, wie z.B. ein Inversionszentrum, aufweist. Wird auf ein piezoelektrisches Material Druck ausgeübt, verschieben sich die Ladungsschwerpunkte im Kristall, und das Material wird makroskopisch polarisiert. Abbildung 3 veranschaulicht das Zustandekommen der Ladungsverschiebung am Beispiel von Quarz. Teil A) der Abbildung zeigt eine vereinfachte Elementarzelle eines Quarzkristalls. Jedem Silicium-Ion sind vier positive und jedem Sauerstoff-Ion zwei negative Ladungen zugeordnet. Da die positiven und negativen Ladungsschwerpunkte zusammenfallen, ist der Kristall nach außen hin elektrisch neutral. Es gibt zwei unterschiedliche Arten von Piezoelektrizität: Der longitudinale und der transversale Effekt. Beim longitudinalen Effekt erfolgt die Anregung in Richtung der polaren Achse, und die Polarisierung der Ladung bildet sich senkrecht dazu aus. Bei der transversalen Anregung wird senkrecht zur polaren Achse Druck ausgeübt. In beiden Fällen ist der Kristall nach außen hin polarisiert. Der Effekt der Piezoelektrizität lässt sich durch Anlegen einer äußeren Spannung umkehren. Dieser wird dann Elektrostriktion genannt. Eine Wechselspannung, die in ihrer Frequenz mit der mechanischen Eigenschwingung des Materials übereinstimmt, regt diese zu Resonanzschwingungen an. Besteht das Material aus Quarz, spricht man folglich von einem Schwingquarz. Die Eigenschaft einer solchen erregten Schwingung hängt stark von der Herstellungsweise und Beschaffenheit des Quarzes ab.

3.4.2. Quarz als Piezoelektrikum

Ein Schwingquarz wird entweder aus einem natürlichen oder synthetischen Quarzkristall herausgeschnitten. Je nach Schnitttrichtung, mit der die Quarzplättchen aus dem



Abbildung 4: Quarzkristall.

Rohkristall geschnitten wurden, ergeben sich unterschiedlichste Schwingungsformen wie sie in Abbildung 5 gezeigt werden.

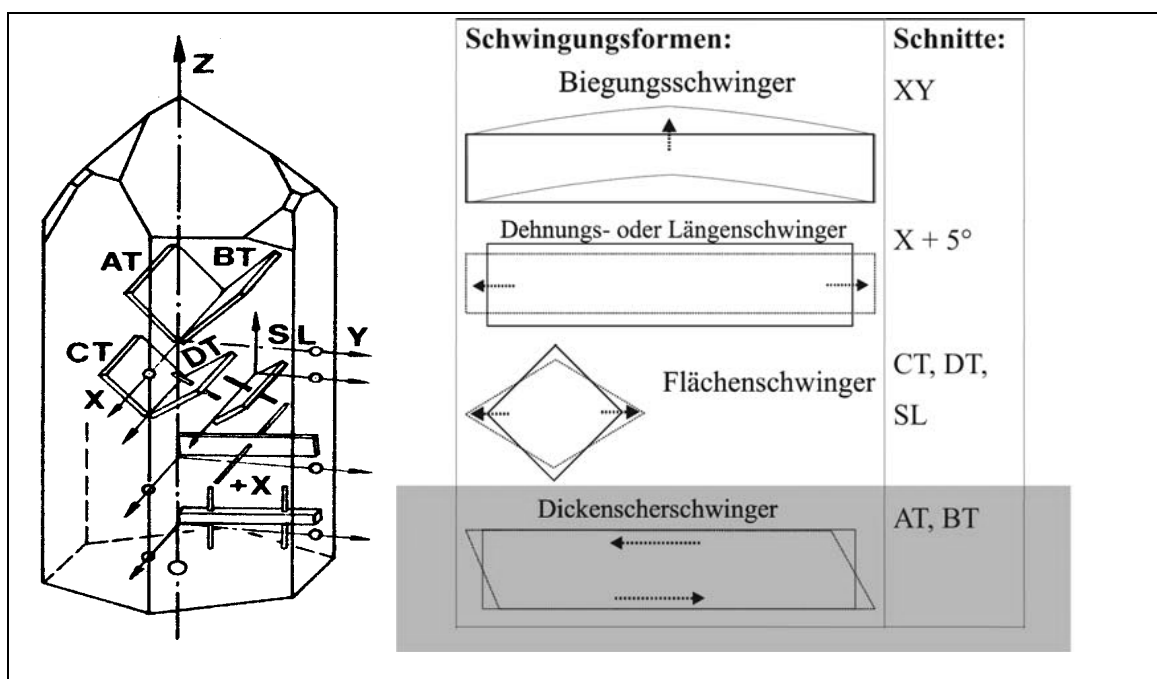


Abbildung 5: Schnitttrichtungen im Quarz und die resultierenden Schwingungen [15].

Für die Anwendung als massensensitive Sensoren werden vor allem Dickenschwinger verwendet, da sie die größte Massenempfindlichkeit und die geringste Temperaturempfindlichkeit besitzen. Die Frequenz, mit der ein solcher AT-

geschnittener Quarz schwingt, ist von der Dicke der Quarzscheibe abhängig. Ein weiterer wichtiger Faktor ist, wie bereits genannt, die Temperatur.

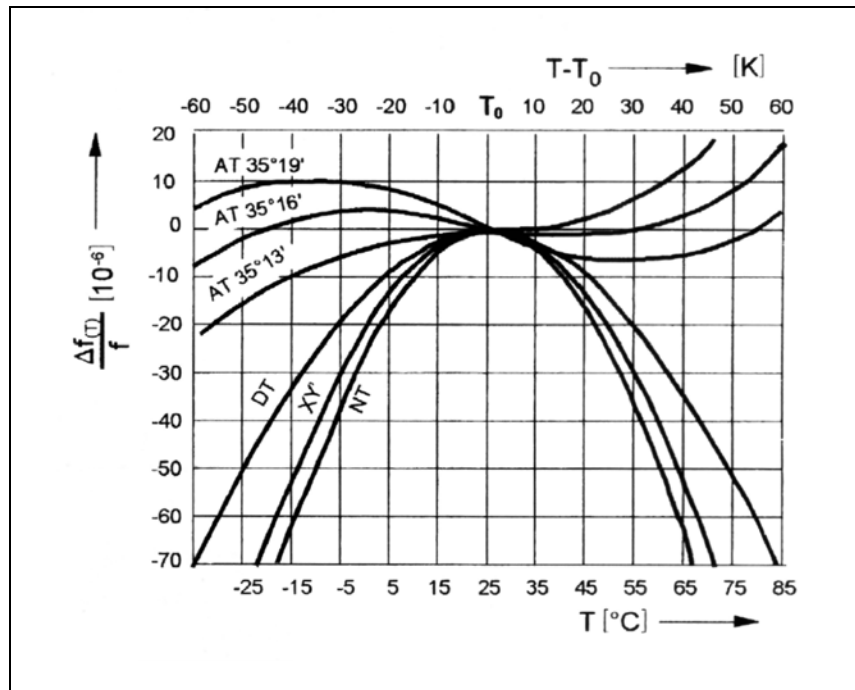


Abbildung 6: Temperaturgang der Frequenz bei verschiedenen Schnitten[16]

Der Einfluss der Temperatur kann mit Hilfe einer kubischen Parabel beschrieben werden [17]:

$$\Delta f = f_0 \cdot (1 + \alpha' \vartheta + \beta' \vartheta^2 + \gamma' \vartheta^3) \quad \text{Formel 1}$$

Die Resonanzfrequenz (f) bei einer Temperatur (ϑ) ist abhängig von der Resonanzfrequenz bei 0°C (f_0) und den Temperaturkoeffizienten α' , β' und γ' . Da der lineare Temperaturkoeffizient (α') bei den Schnittwinkeln 35°15' und - 49° nahe Null ist, zeichnen sich die AT- und BT-Schnitte durch eine geringe Temperaturabhängigkeit ($\Delta f/\vartheta \gg 1 \text{ Hz/K}$) aus. Im Unterschied dazu sind HT-geschnittene Quarze mit $\Delta f/\vartheta \gg 10^3 \text{ Hz/K}$ wesentlich temperaturempfindlicher. Aus diesem Grunde werden sie auch als Temperatursensoren eingesetzt [18].

In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich AT-geschnittene Quarzkristalle verwendet, die bei 25°C ein Plateau mit kleinen Temperaturkoeffizienten aufweisen [19]. Die Quarzhalterung ist vom Typ HC49 oder HC52.

In Abbildung 6 ist die Temperaturabhängigkeit für das Beispiel des AT-Schnittes aufgetragen. Bei diesem Basisschnitt beträgt der Schnittwinkel Θ 35° 12,5'. Jede einzelne Kurve im Diagramm stellt genau einen Quarzschnitt dar, wobei der

Schnittwinkel jeweils um den Summanden $\Delta\Theta$ in 1'-Schritten zum AT-Schnitt verändert wurde. An der starken Veränderung des Kurvenverlaufs sieht man, welche Präzision bei der Produktion der Quarzscheiben angewandt werden muss, damit eine optimale Temperaturkonstanz über einen großen Temperaturbereich erhalten wird.

Die in dieser Arbeit verwendeten Quarze wurden von der Firma Vectron International (KVG) in Neckarbischofsheim gefertigt und bezogen.

Abbildung 7 zeigt den schematischen Aufbau eines solchen Schwingquarzes.

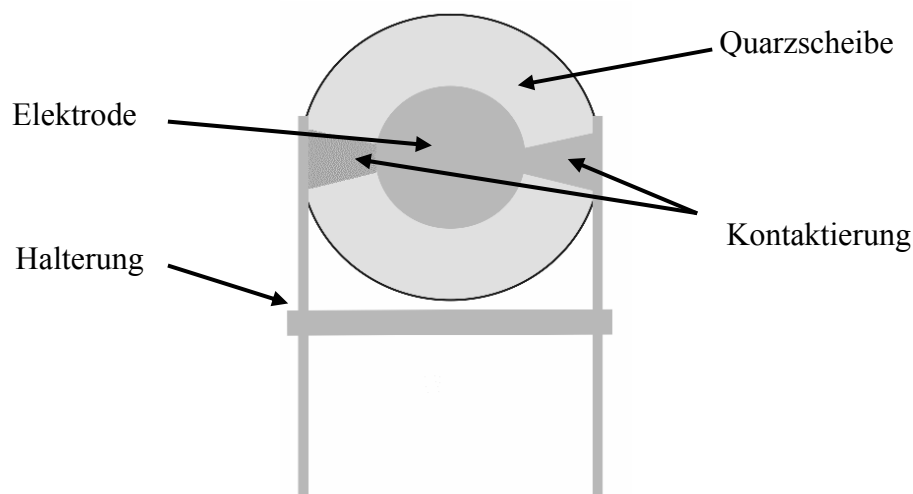


Abbildung 7: Schematischer Aufbau eines Schwingquarzes

3.4.3. Die Sauerbreybeziehung

1959 wurden Schwingquarze von G. Sauerbrey [20] erstmals zur Wägung kleiner Massen verwendet. Dabei fand er einen linearen Zusammenhang zwischen der Frequenzerniedrigung des Schwingquarzes bei der Belegung mit Analyten und deren Massen. Ausgegangen war er von der Annahme, dass die Dicke D einer schwingenden Quarzscheibe genau der halben Wellenlänge λ_0 der in ihr angeregten Schwingung entspricht.

$$D = \frac{\lambda_0}{2}$$

Formel 2

Bei einer Scherwellengeschwindigkeit von $v_0 = \lambda_0 \cdot f_0$ ergibt sich somit der in Formel 3 dargestellte Zusammenhang für die Resonanzfrequenz f_0 .

$$f_0 = \frac{v_0}{2D} = \frac{N_{AT}}{D}$$

Formel 3

mit: f_0 = Resonanzfrequenz,

v_0 = Scherwellengeschwindigkeit,

N_{AT} = Frequenzkonstante ($v_0/2$) = 1670 kHz mm [21],

D = Dicke des Quarzes.

Eine infinitesimal kleine Änderung der Quarzdicke dD führt zu einer infinitesimalen Änderung der Resonanzfrequenz df_0 von:

$$df_0 = -\frac{f_0^2}{N_{AT}} \cdot dD$$

Formel 4

Da eine Änderung der Dicke eine proportionale Massenänderung dm mit sich bringt, kann die Resonanzfrequenzänderung df_0 durch Formel 5 ausgedrückt werden.

Formel 5: Infinitisimale Darstellung der Sauerbrey-Formel

$$df_0 = -\frac{f_0^2}{N_{AT} \cdot \rho_{Quarz} \cdot F} \cdot dm$$

Formel 5

mit: ρ_{Quarz} = Dichte des Quarzes,

F = Elektrodenoberfläche.

Durch das Aufbringen der Elektrode und einer sensoraktiven Schicht wird die Masse, die einen Einfluss auf die Resonanzfrequenz des Quarzes hat, ebenfalls verändert. Voraussetzung für die Gültigkeit dieses Ansatzes ist eine äquivalente Dichte der unterschiedlichen Schichten; dm entspricht somit der Massenänderung des gesamten

Systems und damit der Masse der aufgetragenen Schichten. Die Sauerbrey-Formel lässt sich demnach für die Mikroquarzwage umschreiben zu:

Sauerbrey-Formel:

$$\Delta f = -\frac{f_0^2}{N_{AT} \cdot \rho \cdot F} \cdot \Delta m$$

Formel 6

mit: Δf = Frequenzänderung,
 f_0 = Resonanzfrequenz des unbelasteten Quarzes,
 ρ = Dichte von Quarz und Fremdschichten,
 F = Elektrodenoberfläche,
 Δm = Massenänderung des Systems durch Fremdschichten.

Die Massenzunahme des Systems durch das Aufbringen von Fremdschichten führt demnach zu einer Erniedrigung der Resonanzfrequenz um einen Betrag, der proportional zur Masse der Fremdschicht und dem Quadrat der Resonanzfrequenz des unbelasteten Quarzes ist. Die Schichtwäageempfindlichkeit C kann demnach durch eine Erhöhung der Grundfrequenz verbessert werden.

Mit $C = \frac{f_0^2}{N_{AT} \cdot \rho}$ und $\varphi = \frac{\Delta m}{F}$ vereinfacht sich die Sauerbrey-Formel zu Formel 7.

Formel 7:

$$\Delta f = -C \cdot \varphi$$

Diese Gleichung gilt nur für starre, gleichmäßig bedeckende Fremdschichten, solange diese eine maximale Frequenzänderung von nicht mehr als 2 % der Grundfrequenz bewirken [22].

3.4.4. Hochfrequenzschwingquarze

Die handelsüblichen Quarze mit AT-Schnitt haben viele Vorteile. Sie sind robust, in großen Mengen verfügbar, preiswert und besitzen eine hohe Temperaturstabilität über

einen weiten Bereich hinweg. Der Nachteil solcher Quarztypen ist, dass sie nur einen sehr begrenzten Frequenzbereich abdecken. Eine höhere Frequenz ist jedoch wünschenswert, da diese quadratisch in die Empfindlichkeit der Waage eingeht. Üblicherweise haben die verwendeten Quarze eine Grundfrequenz von 10 MHz. Man kann zwar Grundfrequenzen bei dieser Bautypen von bis zu 50 MHz erreichen, aber da die Grundfrequenz umgekehrt proportional der Dicke der schwingenden Quarzscheibe ist, werden die Quarzscheiben mit steigender Grundfrequenz sehr schnell zu dünn und fragil. Aus diesem Grunde sind selbst schon Grundfrequenzen von 20 MHz nur noch unter großem Aufwand als QMB zu verwenden. Ein großer Teil der Bauteile zerbricht schon beim Beschichtungsverfahren oder späteren Einbau.

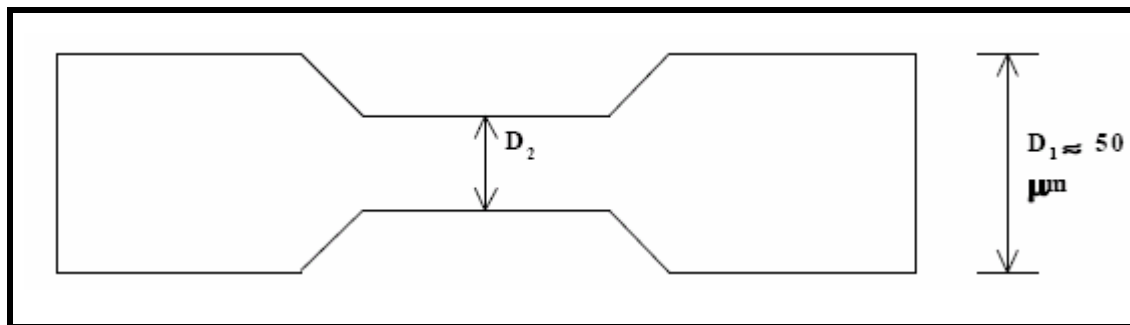


Abbildung 8: Querschnitt durch einen HFF-Quarz hergestellt mit der Inverted Mesa Technologie.

Eine Kombination aus relativ hoher Grundfrequenz und einem einigermaßen unempfindlichen Temperaturgang bieten die so genannten HFF-Quarze. Diese neuartigen Schwingquarze wurden bisher vorwiegend in der Hochfrequenztechnik, jedoch kaum in der Sensorik eingesetzt [23]. Bei der Produktion der Quarzmodule wird ein Trick angewendet, um sehr dünne Quarze mit entsprechend hoher Grundfrequenz zu erzeugen - bei gleichzeitiger hinreichender mechanischer Belastbarkeit.

Dieser Trick besteht darin, dass ein normaler AT-Schnitt Quarz in der Mitte durch Ätzen gleichmäßig verdünnt wird.

Um diesen Bereich herum verbleibt die Quarzscheibe ringförmig in der ursprünglichen Dicke. So wird der gesamte Quarz gegen mechanische Belastungen stabilisiert. Der dünnere Bereich wird mit dem Elektrodenmaterial belegt und kann mit Hilfe einer Oszillatorschaltung zum Schwingen angeregt werden. Da sich die erzeugte Welle nicht über den kontaktierten Bereich hinaus ausbreitet, entspricht die Arbeitsfrequenz der des dünnen Bereichs der Quarzscheibe. Dieses Herstellungsverfahren trägt den Namen

„Inverted Mesa Technologie“. Auf diese Art und Weise können AT-Schnitt-Quarze von ca. 50 – 200 MHz Schwingfrequenz erzeugt werden.

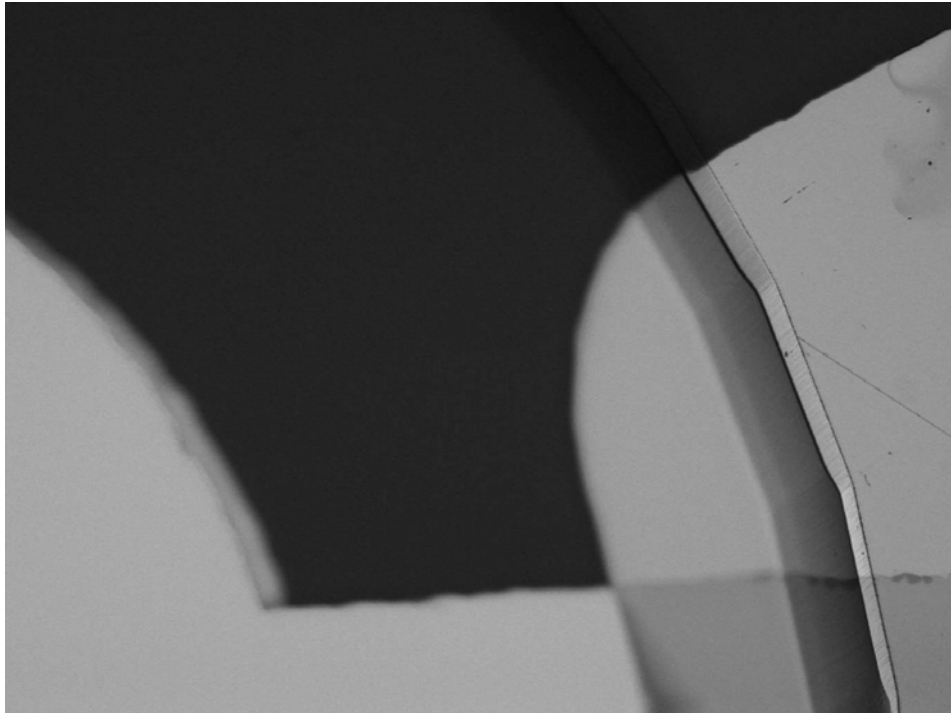


Abbildung 9: Lichtmikroskopische Aufnahme des Übergangs zur dünngeätzten Elektrode (200x)

Mit Hilfe der HFF-Quarze kann eine hohe Empfindlichkeit mit einer geringen Temperaturempfindlichkeit kombiniert werden. Der einzige Nachteil ist der höhere Preis dieser Quarze im Gegensatz zu den herkömmlichen Bauteilen. Dieser liegt im Bereich von 30 bis 50 Euro pro Quarz und somit aber immerhin noch in einen vertretbaren Bereich. Die in dieser Arbeit verwendeten Quarze vom HFF-Typ besitzen eine Grundfrequenz von 50-200 MHz und haben einen Halter vom Typ HC52. Sie wurden, wie die 10,00 MHz-Quarze, von der Firma Vectron International (KVG) in Neckarbischofsheim gefertigt und bezogen.

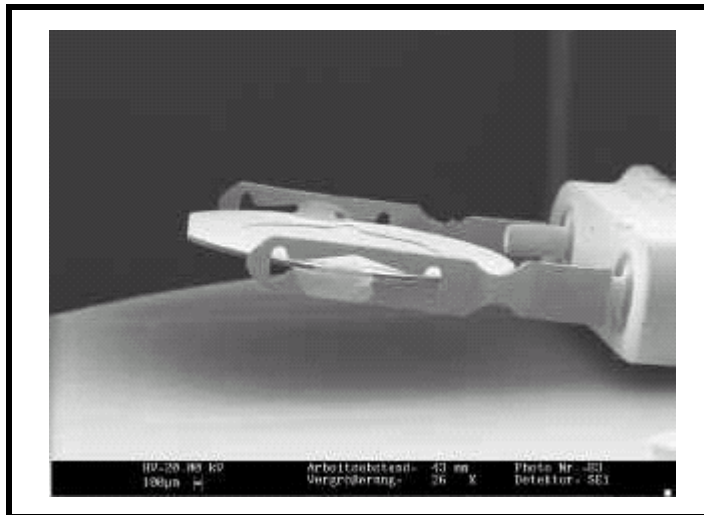


Abbildung 10: Seitenansicht auf einen HFF-Quarz [24].

3.4.5. Funktionalisierung von Schwingquarzen

Um einen Schwingquarz als Sensor zu benutzen, braucht er, wie in Abbildung 1 gezeigt, eine funktionelle Schicht, die in der Lage ist, auf der Oberfläche des Quarzes als „Filter“ oder als so genannte sensoraktive Schicht zu wirken. Hierzu bedient man sich der unterschiedlichsten Materialien, wie z.B. der Dendrimere, Calixarene oder Polymere.

Die Wirtsubstanz entscheidet, mit welcher Selektivität und Empfindlichkeit der Sensor arbeitet. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, werden sehr hohe Anforderungen an die Beschichtungsmethode gestellt. So muss die Fremdschicht die Goldelektrode des Quarzes möglichst homogen bedecken, da eine ungleichmäßige Belegung der Oberfläche die Güte der Schwingung des Schwingquarzes und damit seine Qualität verringert. Die Geschwindigkeit einer Einlagerung hängt stark von der Diffusionsgeschwindigkeit der Analyten in die Wirtschicht ab. Die Morphologie der Oberfläche ist somit entscheidend.

Ein sehr wichtiger Aspekt ist das Prinzip der Auftragung. Es muss gewährleistet sein, dass durch die Art der Beschichtung die aufzutragenden Wirte nicht zerstört werden.

Des Weiteren hängt die Stärke der Sensorreaktion von der Dicke der Schicht ab. Es muss also ein Verfahren benutzt werden, welches es erlaubt, eine homogene Schicht eines Substrats in reproduzierbarer Schichtdicke und Morphologie aufzubringen. Neben den hohen apparativen Anforderungen muss auf ein staubfreies Arbeiten geachtet werden. Auch die verwendeten Lösungsmittel sollten sehr rein sein, da durch

Verdunsten des Lösemittels während des Beschichtungsvorganges die Verunreinigungen auf der Sensorschicht verbleiben könnten.

In den nachfolgenden Kapiteln werden einige Verfahren zur Beschichtung vorgestellt.

3.4.6. Das Dropcoating-Verfahren

Beim Dropcoating-Verfahren wird die gelöste Substanz mittels einer Pipette auf den Quarz getropft. Nach Verdunsten des Lösemittels bleibt die sensoraktive Substanz auf dem Quarz zurück. Die Qualität der Oberfläche ist jedoch sehr gering, da durch das verdunsten tiefe Furchen auf der Oberfläche zurückbleiben. Ein weiterer großer Nachteil dieser Methode ist, dass die Frequenz des Schwingquarzes erst nach dem verdunsten des Lösemittels bestimmt werden kann. Aufgrund der vielen Nachteile dieser Methode wird sie in dieser Arbeit nicht angewandt.

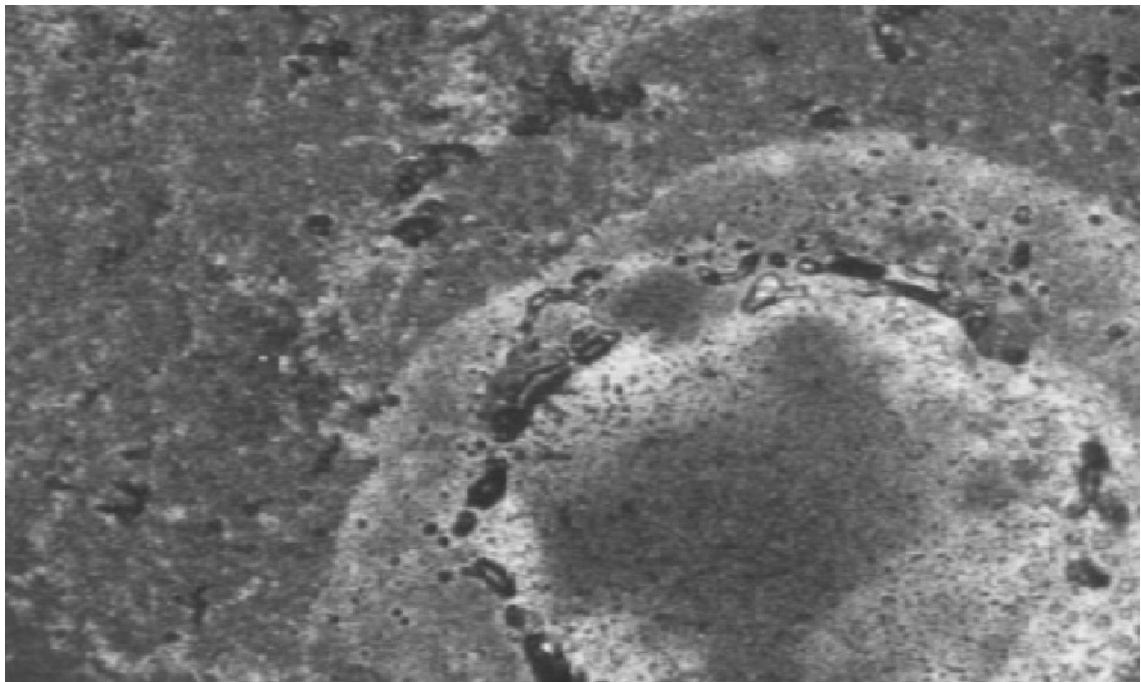


Abbildung 11: Schichtaufnahme nach dem Dropcoating.

3.4.7. Das Spincoating-Verfahren

Beim Spincoating-Verfahren werden die Wirte in einer hochviskosen Lösung auf die Mitte eines schnell rotierenden (1000 – 10000 Umdrehung/min) Quarzes aufgebracht.

Durch die enormen Fliehkräfte bei der Rotation wird die Oberfläche gleichmäßig belegt. Nach diesem Vorgang wird das Lösemittel im Vakuum entfernt. Nachteilig ist die fehlende Onlineüberwachung der Frequenz, so dass die Einstellung gleicher Schichtdicken mühsam und aufwendig ist.

Das Spincoating-Verfahren wird häufig in der Photolithographie zur Beschichtung von Wafern mit Photolacken benutzt. Da es aber hochviskose Lösungen erfordert und die Frequenz nicht online verfolgt werden kann, findet es in dieser Arbeit keine Anwendung.

3.4.8. Das Airbrush-Verfahren

Das aus der Autoindustrie und aus der Kunstszene bekannte Airbrush-Verfahren zerstäubt mittels Druckluft eine Lösung der aufzutragenden Substanz aus der so genannten Airbrush-Pistole. Es entsteht ein feiner Nebel, der die Oberfläche eines Quarzes sehr homogen bedeckt. Auch ist eine Onlineüberwachung durch den Anschluss eines Oszillators möglich [25]. Jedoch ist der Materialverbrauch sehr hoch, da der austretende Sprühstrahl nicht fokussiert werden kann. Nach kurzer Zeit ist die Öffnung des Spraykegels schon viel größer als die zu beschichtende Oberfläche. Die in dieser Arbeit verwendeten Wirtsubstanzen sind nur durch aufwendige Synthesen und somit in geringen Mengen erhältlich, so dass sich eine Aufbringung mit Hilfe des Airbrush-Verfahrens ausschließt.

3.4.9. Das Elektrospray-Verfahren

Das Elektrospray Verfahren wird seit Jahren in der Massenspektrometrie zum Zerstäuben und Ionisieren von Probenlösungen verwendet [26]. 2002 erhielt der Erfinder des Elektrospray-Verfahrens, John Fenn, den Nobelpreis in Chemie für seine Leistung.

Damit dieses Verfahren zur Beschichtung von Oberflächen verwendet werden kann, wurde es hier entsprechend modifiziert [27] (Abbildung 9).

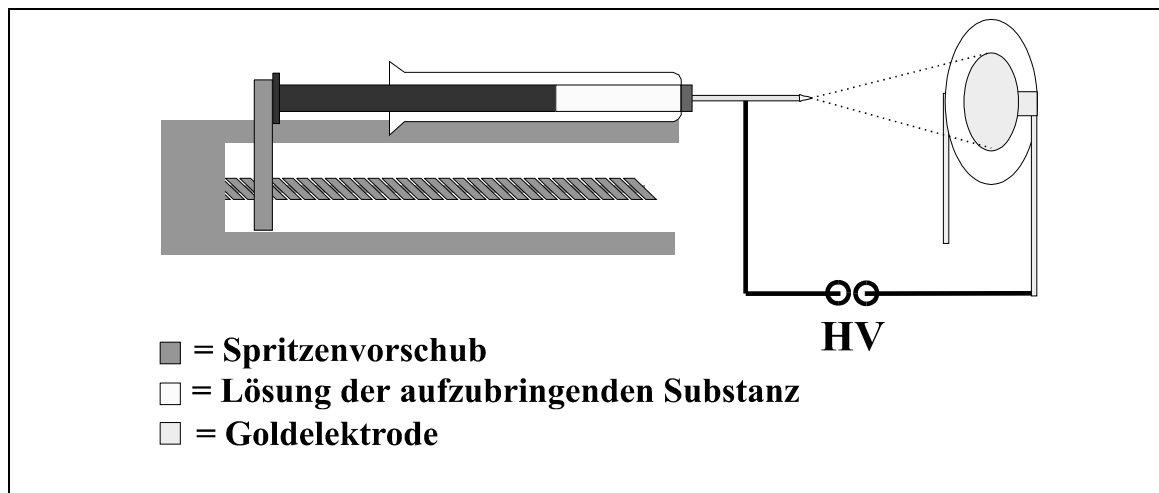


Abbildung 12: Schema der Elektrospray-Beschichtung [27].

Die in einem polaren Lösungsmittel gelöste und aufzubringende Substanz wird in einer 10 μ l-Hamilton-Spritze aufgenommen und in einen Spritzenvorschub eingespannt. Zwischen der Haarkapillarkanüle, der Spritze (Pluspol) und der Deckelektrode des Schwingquarzes (Minuspole) wird eine Hochspannung von 3 – 6 kV angelegt. Durch den Schneckenantrieb des Schrittmotors wird die Lösung langsam aus der Spritze mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 1-5 ml pro Minute gedrückt und durch den Einfluss des Hochspannungsfeldes auf die Goldelektrode des Quarzes beschleunigt. Auf der Flugstrecke zwischen Nadelspitze und Elektrode verkleinert sich die Tropfengröße durch die Verdampfung des Lösungsmittels. Dadurch wird die im Tropfen vorhandene Ladungsdichte sukzessiv erhöht, mit der Folge, dass der Tropfen nach kurzer Zeit förmlich in Mikrotröpfchen zerrissen wird. Dadurch gelangt lediglich das „reine“ Substrat auf die Oberfläche des Schwingquarzes. Dies ist die Beschreibung des Vorgangs nach Doyle [28]. Nach dem Ionen-Verdampfungsmodell von Iribarne und Thomson werden die Substratteilchen bei hohen Feldstärken aus dem makroskopischen Lösungsmitteltropfen als Kationen herausgerissen und zur Anode beschleunigt (siehe Abbildung 13), wo sie dann reduziert werden [29].

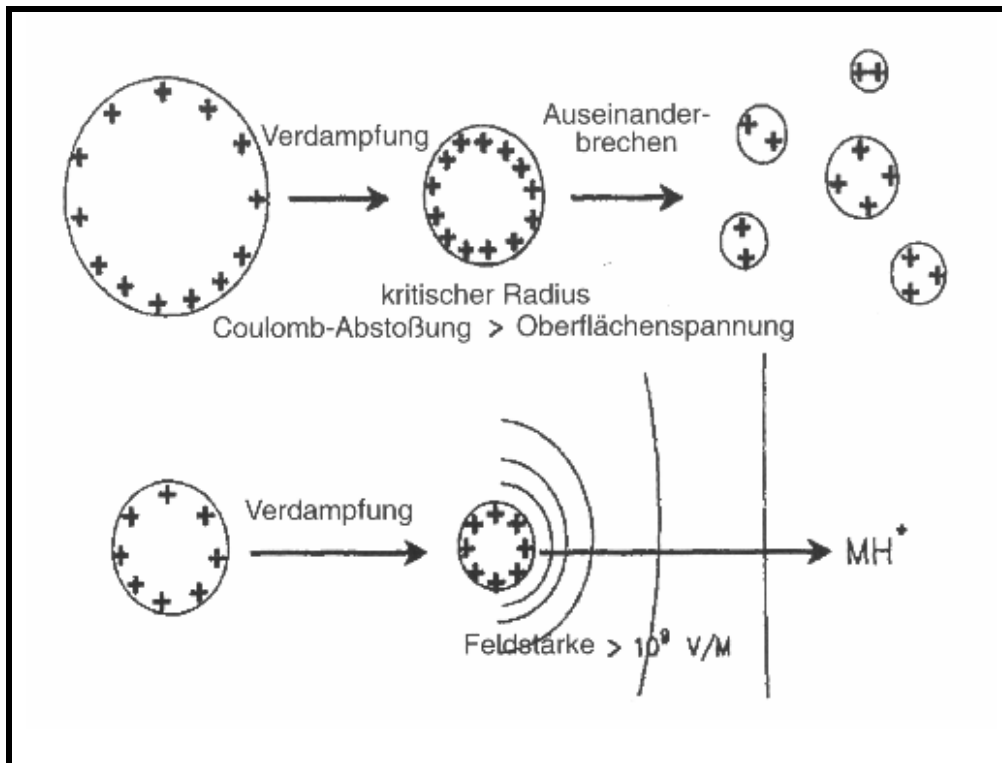


Abbildung 13: Mechanismus nach Doyle (oben) [28]; Ionen-Verdampfungsmodell nach Iribarne und Thomson (unten) [29]

Der Vorteil dieses Verfahrens, z.B. gegenüber dem Airbrush-Verfahren, ist der geringe Materialverlust. Eine Online-Überwachung ist bei diesem Beschichtungsverfahren durch eine geeignete Oszillatorschaltung ohne Probleme möglich und erlaubt es so, reproduzierbare Beschichtungen herzustellen. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist die Selbstheilung der Beschichtung für den Fall, dass bei dem Beschichtungsprozess Inhomogenitäten (wie z.B. „Krater“) auf der Oberfläche auftreten. In diesem Fall erhöht sich entlang der Ränder eines „Kraters“ das elektrische Feld, so dass im Folgenden vermehrt Substanz in diese Regionen beschleunigt wird.

Sämtliche in dieser Arbeit beschichteten Schwingquarze mit 10 MHz Grundfrequenz wurden mit einer Substanzmasse entsprechend 10 kHz Frequenzerniedrigung beschichtet. Eine Variante dieses Anlagenaufbaus wird zur Beschichtung der 50 MHz Quarze verwendet. Da bei diesen höherfrequenten HFF-Quarzen die verwendete Oszillatorschaltung sehr empfindlich auf die angelegte Hochspannung reagiert, wird ein zweiter Quarz hinter den eigentlich zu beschichtenden Quarz platziert. Während der vordere HFF-Quarz über eine Oszillatorschaltung zum Schwingen angeregt wird, dient der zweite Quarz lediglich als Gegenelektrode für die Hochspannung.

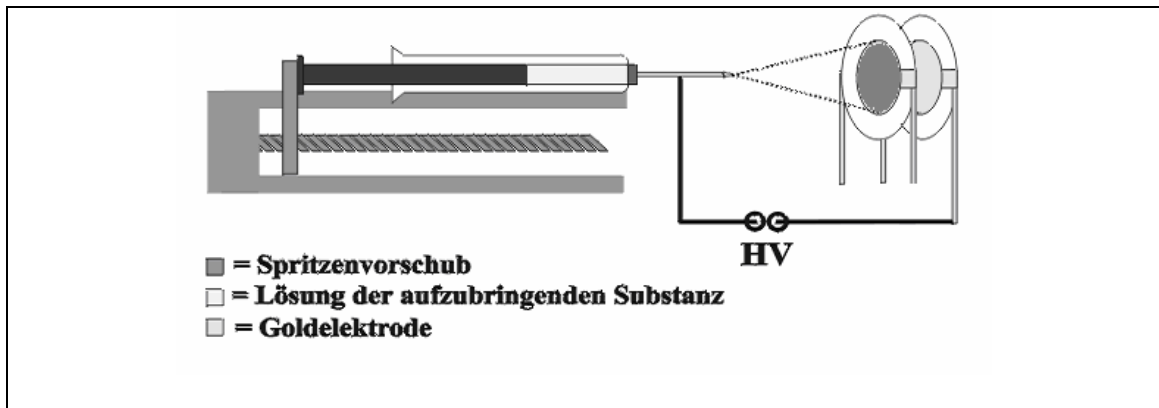


Abbildung 14: Beschichtung von HFF-Quarzen.

Die 200 MHz-Schwingquarze hingegen konnten auch mit diesem Aufbau nicht beschichtet werden. Die enorme Empfindlichkeit gegenüber Fremdmassen auf der Oberfläche der Elektrode führt bei dem oben beschriebenen Aufbau zu einem sofortigen Zusammenbruch der Resonanzschwingung. Um den Quarz dennoch beschichten zu können, wurde der Sprayvorgang wie beschrieben mit einem herkömmlichen 10 MHz Quarz gestartet und der eigentliche, zu beschichtende 200 MHz-Quarz „von oben“ langsam dem Spraykegel, wie er in Abbildung 15 zu sehen ist, solange angenähert bis

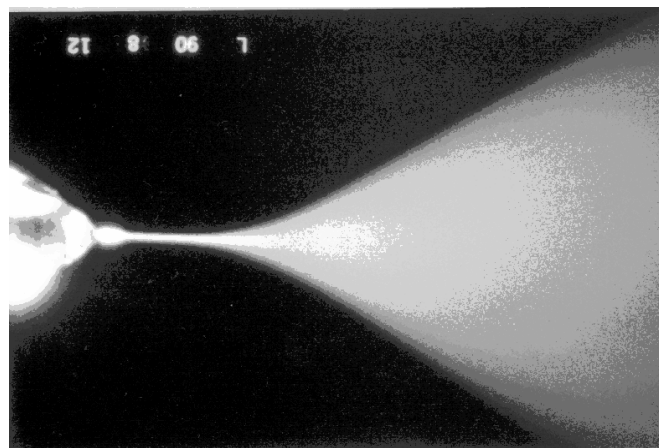


Abbildung 15: Spraykegel

mittels des Frequenzzählers eine langsame Erniedrigung der Schwingungsfrequenz beobachtet wurde. So konnten Beschichtungsdicken von bis zu 250 kHz erreicht werden (siehe auch Kapitel Ausblick).

3.4.10. Adsorption an Oberflächen

Wird ein Quarz also von beiden Seiten mit zwei dünnen Goldelektroden kontaktiert, kann er durch Anlegen einer Wechselspannung zu einer Schwingung angeregt und so als Transducer (Detektor) verwendet werden. Zusammen mit der Beschichtung (Sensorschicht) und der die Daten verarbeitenden Elektronik kann er als massensensitiver Sensor benutzt werden. Abbildung 12 zeigt schematisch den Aufbau und das Prinzip eines solchen Sensors.

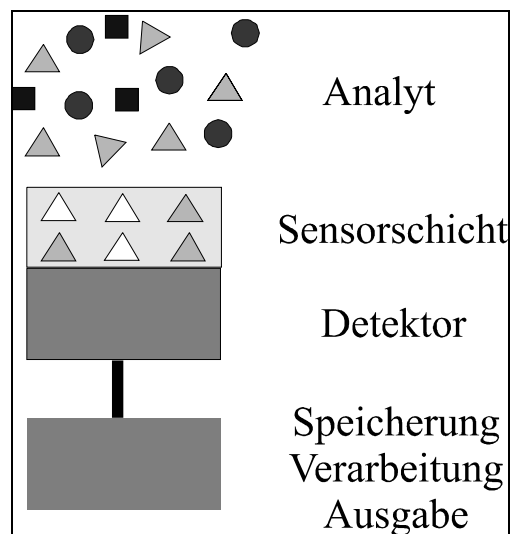


Abbildung 16: Blockschaltbild eines massensensitiven Sensors [15].

In obigen Beispiel ist die Sensorschicht so selektiv beschaffen, dass sich lediglich die als grüne Dreiecke dargestellten Analyten einlagern. Noch heute wird eine solche Selektivität in Anlehnung an die Pionierarbeiten von Emil Fischer als „Schlüssel-Schloss-Prinzip“ bezeichnet [30]. Durch die Einlagerung des Analyten ändert sich die Gesamtmasse auf dem Quarz, und die Resonanzfrequenz des Schwingquarzes erniedrigt sich. Der wichtigste Schritt zur Erkennung des Analyts ist somit die Adsorption an der sensoraktiven Schicht. Anschaulich kann dies am Beispiel der Langmuir'schen Adsorptionsisothermen beschrieben werden. Analog zu diesem Modell ergibt sich für niedrige Partialdrücke des nachzuweisenden Gases ein linearer Anstieg des Bedeckungsgrades (Abbildung 13). Bei höheren Partialdrücken zeigt sich eine allmähliche Sättigung der sensoraktiven Schicht [31].

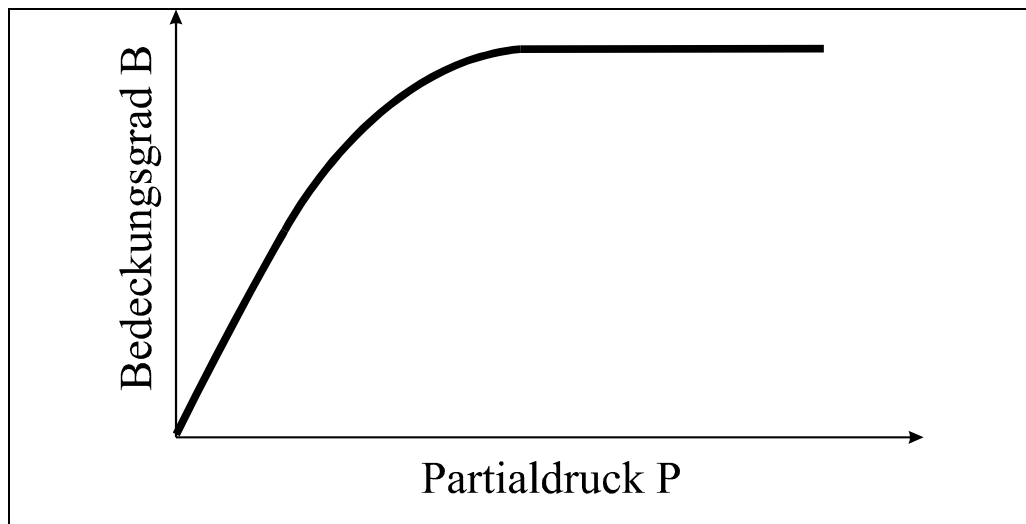


Abbildung 17: Abhängigkeit der Bedeckung einer Schicht vom Partialdruck[6].

Der für den Einsatz als Sensor optimale Arbeitsbereich ist der lineare Teil der Langmuir-Isotherme, und man erhält eine optimale Sensorantwort. Je größer die Steigung in diesem Bereich der Kurve ist, desto empfindlicher arbeitet der Sensor. Ab welcher Höhe des Partialdruckes dies allerdings geschieht, ist stark abhängig vom Analytmolekül. Für den Ansatz nach Langmuir gilt zusätzlich, dass zwischen den adsorbierten Teilchen keine Wechselwirkung stattfindet, woraus eine Belegung der Oberfläche mit maximal einer Lage, man sagt auch Monolage, resultiert. Dies bedeutet, dass die adsorbierten Moleküle weder ins Volumen diffundieren, noch untereinander wechselwirken können. Die BET- Theorie (nach S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller) berücksichtigt diese Effekte [32], so dass hier auf einer Monolage noch weitere Lagen ausgebildet werden können. Dieser Effekt ist auch unter dem Begriff der Kondensation bekannt.

3.4.11. Multikomponenten Gasmischanlage

Um die Wechselwirkungen eines QMB-Sensors mit verschiedensten Gasen und Dämpfen zu untersuchen, muss eine künstliche Atmosphäre des zu untersuchenden Analyts geschaffen werden. Zu diesem Zweck wurde in der Abteilung Prof. J. Bargon in Anlehnung an die VDI Richtlinie 3490 [33] ein vollautomatisiertes Gasmischsystem zur Kalibrierung von Mikroschwingquarzwaagen entwickelt (Abbildung 18, 19 und 20).



Abbildung 18: Die Messkammer.



Abbildung 19: Die Gasmischanlage.

Die Gasmischanlage (Abbildung 19 und 20) enthält bis zu vier „Bubblers“ (Bu), in denen die jeweils eingesetzten organischen Substanzen von einem Stickstoffstrom bekannter Flussrate (z.B. 600 ml/min) durchströmt werden. Der Gasstrom wird mit Mass-Flow-Controllern (MFC) der Firma Brooks eingestellt.

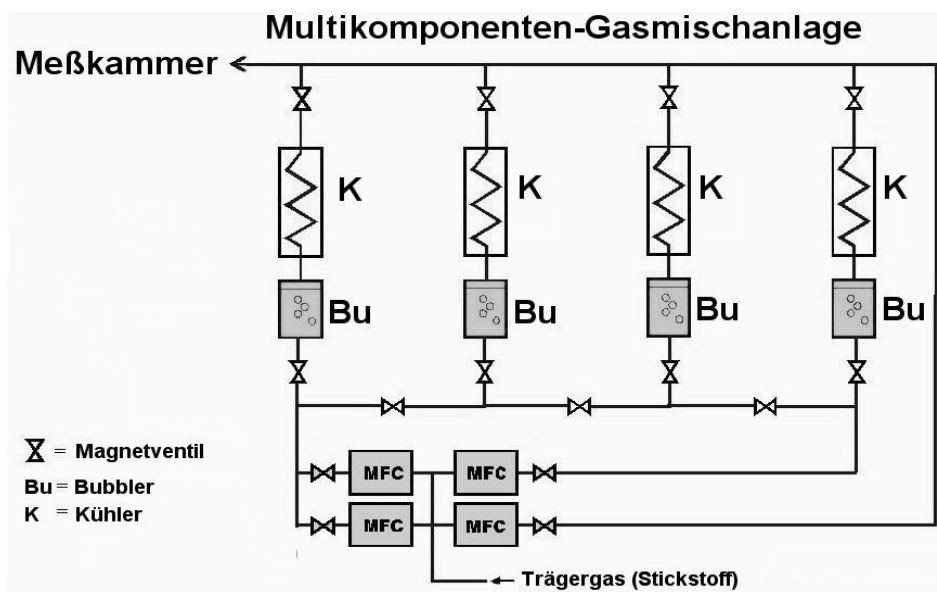


Abbildung 20: Schematischer Aufbau der Multikomponenten-Gasmischanlage[34].

Im nachfolgenden Kühler wird der mit dem Analytmolekül gesättigte Stickstoffstrom auf 20 °C abgekühlt und so eine genaue Konzentration des Analyten im Stickstoffstrom erhalten. Die Konzentration lässt sich mit Hilfe des Dampfdruckes des Analyten bei verschiedenen Temperaturen errechnen. Hierzu werden die Literaturdaten herangezogen [35].

Über eine zweite Stickstoffzuleitung kann zusätzlicher, reiner Stickstoff beigemischt werden, so dass man beliebige Konzentrationen eines Analyten einstellen kann.

Somit ist es möglich, das Verhalten eines Sensorsignals in Abhängigkeit von der Konzentration eines Analyten zu untersuchen. Durch die unabhängig voneinander ansteuerbaren Magnetventile lassen sich komplexe Atmosphären mit bis zu vier verschiedenen Analyten herstellen. Ein so erzeugtes Analyt-Stickstoff-Gemisch wird anschließend in die Messkammer eingeleitet. Die Messkammer (Abbildung 18) enthält Steckplätze für insgesamt zwölf Einzelquarze. Sie ist thermostatisierbar, und die Quarze befinden sich in einem Volumen von 35 mL. Jeder der Quarze kann unterschiedlich beschichtet werden und wird unabhängig von allen anderen Quarzen, d.h. individuell zum Schwingen angeregt. Die Resonanzfrequenzen werden mit einer Genauigkeit von einem Hertz von zwei Sechsfach-Frequenzzählermodulen der Firma HKR-Sensortechnik bestimmt und über eine RS 232-Kommunikation an die serielle Schnittstelle der Datenaufnahme-Einheit (Personal Computer) überspielt.

3.4.12. Messungen mit HFF-Quarzen

Bei den Messungen, die mit den HFF-Quarzen durchgeführt wurden, kommt eine verkleinerte Messzelle zum Einsatz. Diese wurde entwickelt, um kompatibel zum kleineren Sockel der HFF-Quarze zu sein und gleichzeitig das Totvolumen in der Anlage auf ein Minimum zu reduzieren. Jede dieser kleinen Messzellen hat ein Fassungsvermögen für sechs QMBs. Oben und unten an der Messzelle wird jeweils eine Platine als Abdeckung angebracht. Jede dieser Platinen hat Steckplätze für drei Schwingquarze. Durch eine kleine Versetzung der Platinen zueinander befinden sich die einzelnen QMBs Platz sparend direkt nebeneinander im Gasstrom. Auf diese Weise kann das Volumen auf 12 mL reduziert werden. Da die Zwischenräume zwischen den beiden Platinen und dem Gehäuse durch Kunststoffdichtungen abgedichtet sind, ist es auch möglich, ein Vakuum anzulegen.

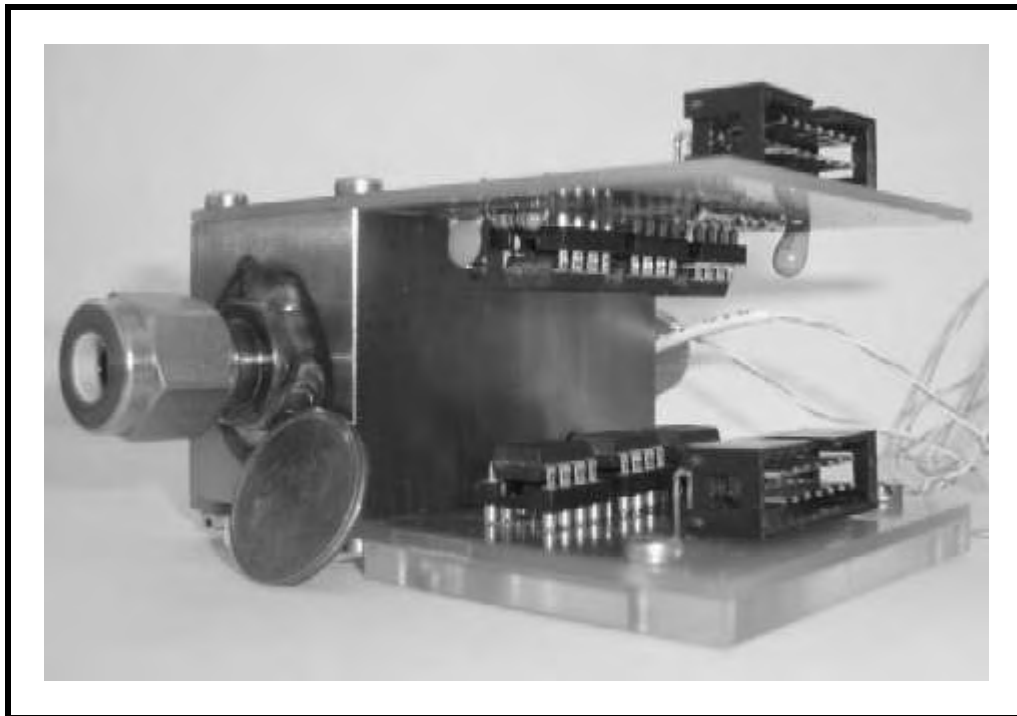


Abbildung 21: Bild der verkleinerten Messzelle für die HFF-Quarze

Hierdurch können die QMB-Beschichtungen vor Beginn einer Messung in der Messzelle von Lösungsmittelrückständen oder Wassereinlagerungen durch Luftfeuchte befreit werden. Für das Arbeiten mit den 200 MHz HFF-Quarzen wurde eine Platine aus Keramik benutzt, deren Qualität den gängigen Epoxid-Platinen überlegen ist und parasitäre Kapazitäten, die sich in Störungen beim Frequenzgang äußern, unterdrückt (Abbildung 22).

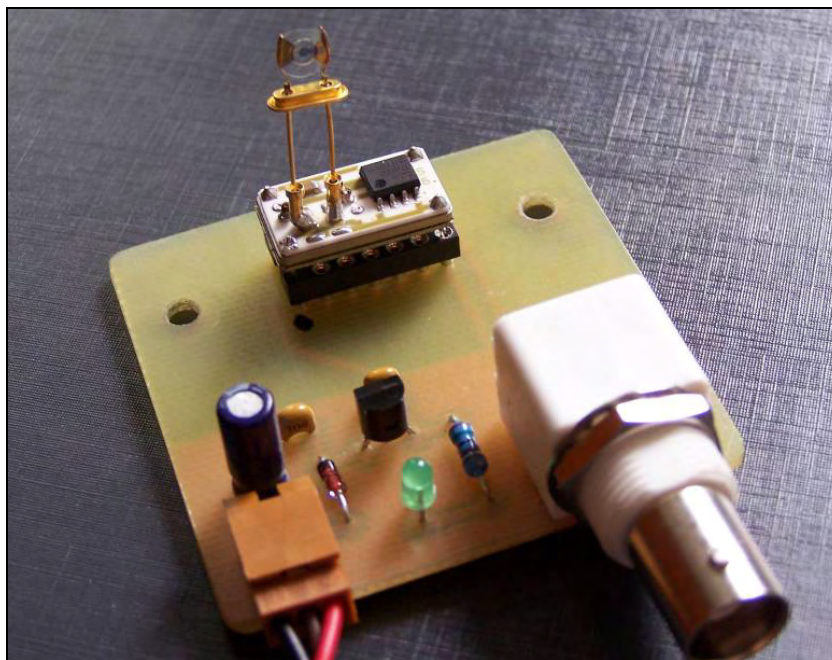


Abbildung 22: 200 MHz Schwingquarzwage auf Keramikplatine.

4. Supramolekulare Chemie

Eine der kürzesten und sicherlich prägnantesten Definitionen für Supramolekulare Chemie stammt von *Jean-Marie Lehn*: "Supramolecular Chemistry the designed chemistry of the intermolecular bond.". Für seine Arbeiten auf diesem Gebiet bekamen er, *Donald J. Cram* und *Charles J. Pedersen* im Jahre 1987 den Nobelpreis für Chemie verliehen. Als Vorbild dient die als „Schlüssel-Schloss-Prinzip“ bekannte biologische Wechselwirkung zwischen Enzym und Substrat. Ebenso spezifisch und effizient wie diese sollte auch die Bindung zwischen Rezeptor und Analyt erfolgen, damit der Sensor zuverlässig funktioniert [36].

Da Selektivität und Empfindlichkeit eng mit dem Material der verwendeten sensorisch aktiven Oberfläche auf der QCM zusammenhängen, sind schon Substanzen aus vielen verschiedenen Sparten der Chemie zum Einsatz gekommen. Bislang wurden sowohl Polymere³ [37], organische Verbindungen wie Cyclodextrine [38], Cyclophane [39], Lactam-Makrozyklen und Rotaxane⁴ [40] als auch Biomaterialien[41] auf ihre Eignung als sensorisch aktive Oberflächen untersucht. Dabei hat man festgestellt, dass Polymere wie z. B. PVC recht unselektive Materialien sind.

Wesentlich höhere Selektivitäten als die Polymere zeigen jedoch die untersuchten supramolekularen Systeme. Aus diesem Grunde ist es von großem Interesse, auch weitere neue Substanzklassen zu ermitteln, damit die Selektivität ständig verbessert werden kann.

Eine wesentliche Grundlage für den Aufbau von solchen Struktur-/Funktionseinheiten ist die molekulare Erkennung. Als Pionier in der makromolekularen Chemie gilt Emil Fischer 1894, der das Modell des Schlüssel-Schloss-Prinzips für die Reaktion eines Enzyms mit seinem Substrat [42] erkannte. Wenn die Bindungsstellen vom Enzym (Schloss) mit dem Substrat (Schlüssel) geometrisch übereinstimmen, d. h. die entsprechende Kompatibilität besitzen, kann sich selektiv der Enzym-Substrat-Komplex bilden. Die Anbindung ist reversibel unter Ausbildung nichtkovalenter Wechselwirkungen. Heutzutage weiß man, dass Reaktionen zwischen Rezeptor und

³ griech.: poly = viel, meros = das Teil

⁴ lat.: rota = das Rad, axis = die Achse

Substrat auch bei nicht vollständiger geometrischer Übereinstimmung stattfinden können [43].

Für selektive Bindungen (molekulare Erkennung) sind vor allem die gerichteten Wechselwirkungen mit entsprechenden Affinitäten zwischen dem Rezeptor und Substrat entscheidend [44].

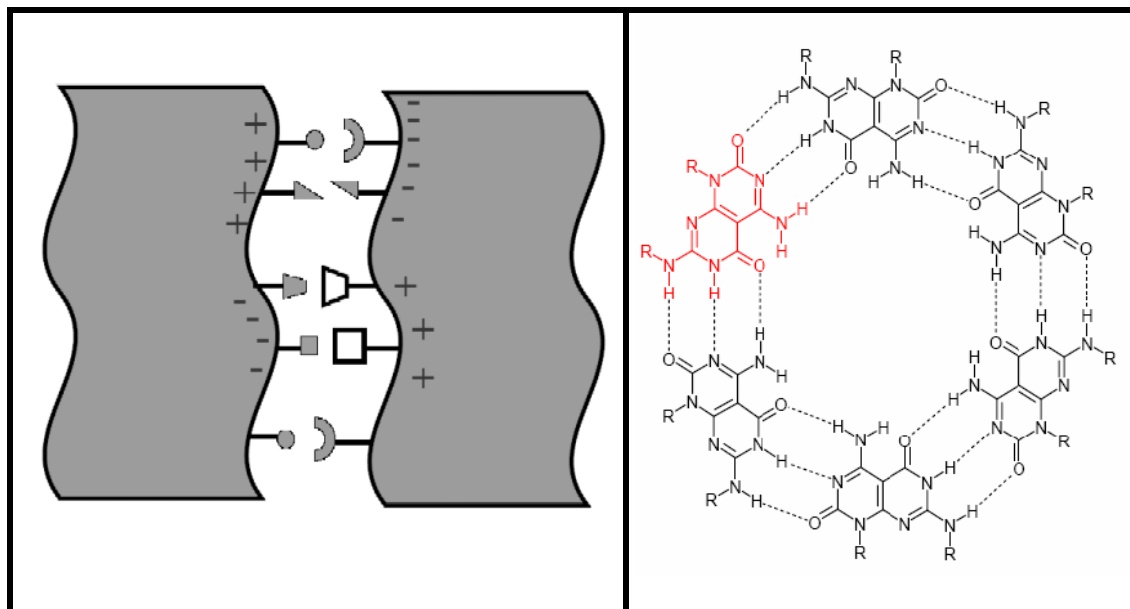


Abbildung 23: Das Schlüssel-Schloss-Prinzip

Art der Wechselwirkung	Bindungsstärke	Reichweite der Wechselwirkung
Kovalente Bindung	Sehr stark	komplex, relativ hohe Reichweite
Ionenbindung	Sehr stark	$1/r$, relativ hohe Reichweite
Ion - Dipol	Stark	$1/r^2$, kurze Reichweite
Dipol - Dipol	Mäßig stark	$1/r^3$, kurze Reichweite
Ion - induzierter Dipol	Schwach	$1/r^4$, sehr kurze Reichweite
Dipol - induzierter Dipol	Sehr schwach	$1/r^6$, äußerst kurze Reichweite

Tabelle 2: Typische intermolekulare Wechselwirkungen in organischen Wirt-Gast-Komplexen [45]

Mit Hilfe der molekularen Erkennung können auch größere Einheiten entstehen. Dieser Vorgang wird als „self-assembly“ [46] bzw. Selbstassoziaton [47] bezeichnet und meint ein Zusammenlagern einzelner Komponenten durch nichtkovalente Wechsel-

wirkungen zu einer größeren Struktur oder Einheit. Eine hohe Anzahl resultierender schwacher und reversibler Bindungen stabilisieren in diesem Fall die Zielstruktur stärker als wenige starke, lokalisierte kovalente Bindungen. Da die nichtkovalenten Wechselwirkungen im Vergleich zu kovalenten nur eine wesentlich schwächere Bindungsstärke besitzen, müssen in den gebildeten Strukturen möglichst große Übereinstimmungen zwischen den beiden Teilen herrschen. Nur so kann eine maximale Gesamtbindungsstärke als Summe vieler Teilanteile erreicht werden. Darüber hinaus müssen die bindenden Wechselwirkungen den Entropieverlust, der durch die Organisation der supramolekularen Struktur entsteht, ausgleichen können. In Tabelle 2 sind Beispiele für solche Wechselwirkungen aufgeführt.

Die unteren vier Wechselwirkungstypen in Tabelle 2 fasst man im Allgemeinen unter dem Namen Van-der-Waals Kräfte zusammen. Im Folgenden wird kurz auf die unterschiedlichen, zusammengefassten Bindungstypen eingegangen. Wegen ihrer sensorischen Wichtigkeit wird die Wasserstoffbrückenbindung hinzugefügt. Die Ionen- und kovalente Bindung werden weggelassen, da diese für sensorische Anwendungen mit der QMB nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Die elektrostatischen Wechselwirkungen, auch Keesom-Kräfte genannt, treten zwischen permanenten elektrischen Momenten, z.B. Dipol- oder Quadrupolmomenten auf. Die Stärke dieser Kräfte ist von der Orientierung der Momente zueinander abhängig [48].

Der zweite Wechselwirkungstyp ist die Induktionswechselwirkung (Debye-Kräfte). Sie entsteht bei der Induktion eines Dipolmoments durch das permanente elektrische Moment eines zweiten Moleküls. Die Stärke dieser Kräfte ist von der Polarisierbarkeit der Elektronenwolke des Moleküls abhängig [48].

Die Dispersionswechselwirkungen, auch London-Kräfte genannt, treten zwischen allen Atomen und Molekülen auf. Man kann sie als eine Korrelation von Fluktuationen in den induzierten Dipolen benachbarter Spezies begreifen. Ein Sonderfall dieser Wechselwirkungen sind π - π -Wechselwirkungen, die zwischen Aromaten auftreten können. Sie sind stärker als die London-Kräfte, da die Ladungen in konjugierten π -Systemen eine höhere Beweglichkeit besitzen [48].

Die Wasserstoffbrückenbindungen sind wegen ihrer Wichtigkeit Thema vieler aktueller Publikationen. Sie entstehen in einfachsten Fall zwischen einem H-Atom, das in einem Molekül an ein stark elektronegatives Atom gebunden ist, und einem Atom mit negativer Partialladung intermolekular oder auch intramolekular. Die resultierenden

Wechselwirkungen sind relativ stark und üben einen großen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften von Substanzen aus. Bekannte Beispiele hierfür sind die abnormal hohen Siedepunkte einiger einfacher Moleküle, z.B. H_2O , NH_3 und HF [48].

4.1. Wirstsubstanzen

Geeignet als Wirstsubstanzen sind alle Verbindungen, die bestimmte Analyte („Gäste“) reversibel adsorbieren können. Damit eine Wirstsubstanz für eine gassensorische Anwendung genutzt werden kann, muss sie neben der oben beschriebenen Adsorption folgende Bedingungen erfüllen:

Feststoff: Die Verbindung muss, damit die Sauerbrey-Beziehung gilt, auf dem Quarz auch bei Bewegung und Schwingung der QCM hinreichend „starr“ sein. Hierfür ist ein Feststoff nötig, der keine Eigenschwingung erfährt.

Nichtflüchtigkeit und chemische Stabilität bis zu 50°C . Da die Messungen mit der QCM bei 30°C bis zu 50°C durchgeführt wurden, muss die Schicht bis zu diesen Temperaturen stabil sein und darf nicht den Aggregatzustand ändern.

In dieser Arbeit wurden die dendronisierten Polymere, Calixarene, polyphenylene Dendrimere, sowie die Triphenylketale als sensoraktive Substanzen getestet. Sämtliche Ergebnisse auf Basis der 10 MHz Schwingquarze werden in den nächsten Kapiteln besprochen, während die erzielten Ergebnisse mit den Hochfrequenzschwingquarzen erst in späteren Abschnitten ihre Daseinsberechtigung erlangen. Dies gilt vor allem für die vermessenen Triphenylketale, die hauptsächlich auf 50 MHz oder 200 MHz Quarzen charakterisiert wurden.

4.2. Dendrimere

In dieser Arbeit, und in zahlreichen anderen Arbeiten der Arbeitsgruppe Bargon zuvor, werden unter anderen zwei Substanzklassen vorgestellt, die unter dem mittlerweile riesigen Gebiet der Dendrimere zusammengefasst werden. Grund genug, diese außergewöhnliche Substanzklasse in diesem Rahmen kurz vorzustellen.

Bei Dendrimern (griechisch „dendron“ = Baum) handelt es sich um hoch geordnete, dreidimensionale Supramoleküle mit konzentrisch um einen Kern angeordnete Generationen von sich meist wiederholenden Bausteinen. Die Monomereinheiten, aus denen sie gebildet werden, sind alle stark verzweigt, so dass sich beim Aufbau eines Dendrimers eine „baumartige“, sich weiter verzweigende Struktur ausbildet, die sich in der Namensgebung dieser außergewöhnlichen Substanzklasse widerspiegelt. Anfänglich als chemische „Kabinettsstückchen“ abgetan, fanden sie sehr rasch Anwendungen in der Medizin, Sensorik oder auch als Zusatzstoffe in etlichen Lacken in der Automobilindustrie. Anders als die polydispersen Polymere liegen die Dendrimere monodispers, also als einzelne, identische Moleküle vor, die eine globuläre Form mit vielen Hohlräumen aufweisen [49]. Die Grundlage zum Aufbau der Dendrimere wurde 1978 von Prof. F.Vögtle und Mitarbeitern mit dem Aufbau eines Polypropylenimim-Dendrimers gelegt [50]. Der Synthese des ersten, heute auch schon im Industriemaßstab produzierten Dendrimers, liegt die Idee der repetitiven Synthese zugrunde. Wie in Abbildung 24 dargestellt, reagiert der Kernbaustein Ethylendiamin 1 mit der monomeren Verzweigungseinheit Acrylnitril (2).

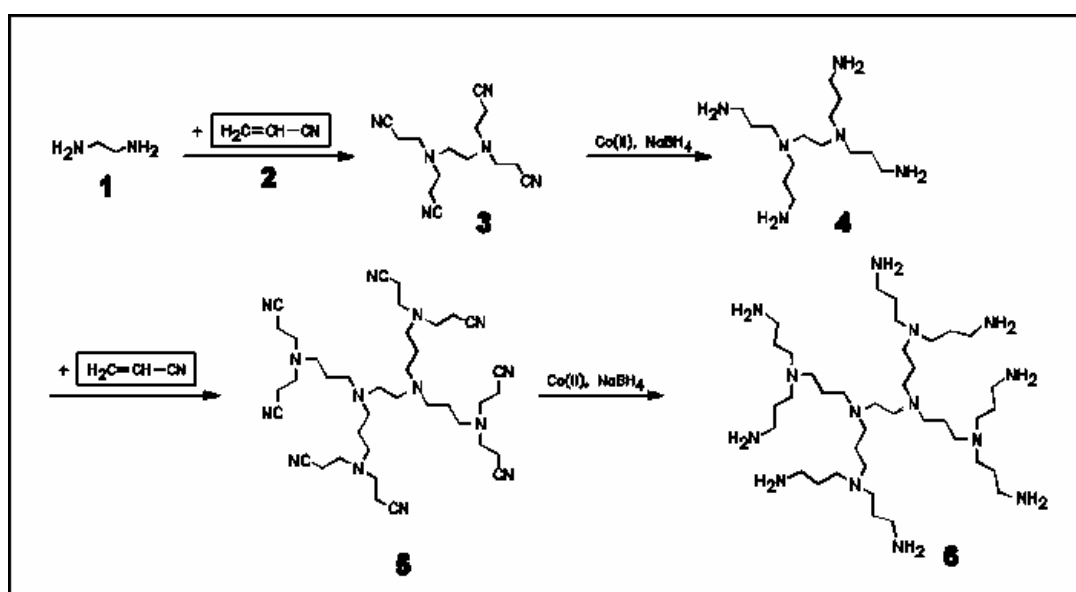


Abbildung 24: Synthese der ersten Dendrimers nach Vögtle [49].

Durch Reduktion des Nitrils 3 erhält man ein Polypropylenimin-Dendrimer der Generation 1. Ein Reaktionszyklus ist dann beendet. Mit weiteren repetitiven Reaktionszyklen ließen sich so Dendrimere mit bis zu acht peripheren, primären Amin-Einheiten synthetisieren [51].

Per Definition ist ein Dendrimer radial von seinem Kern ausgehend in alle drei Raumrichtungen verzweigt. Die einzelnen Arme eines Dendrimers nennt man Dendrone.

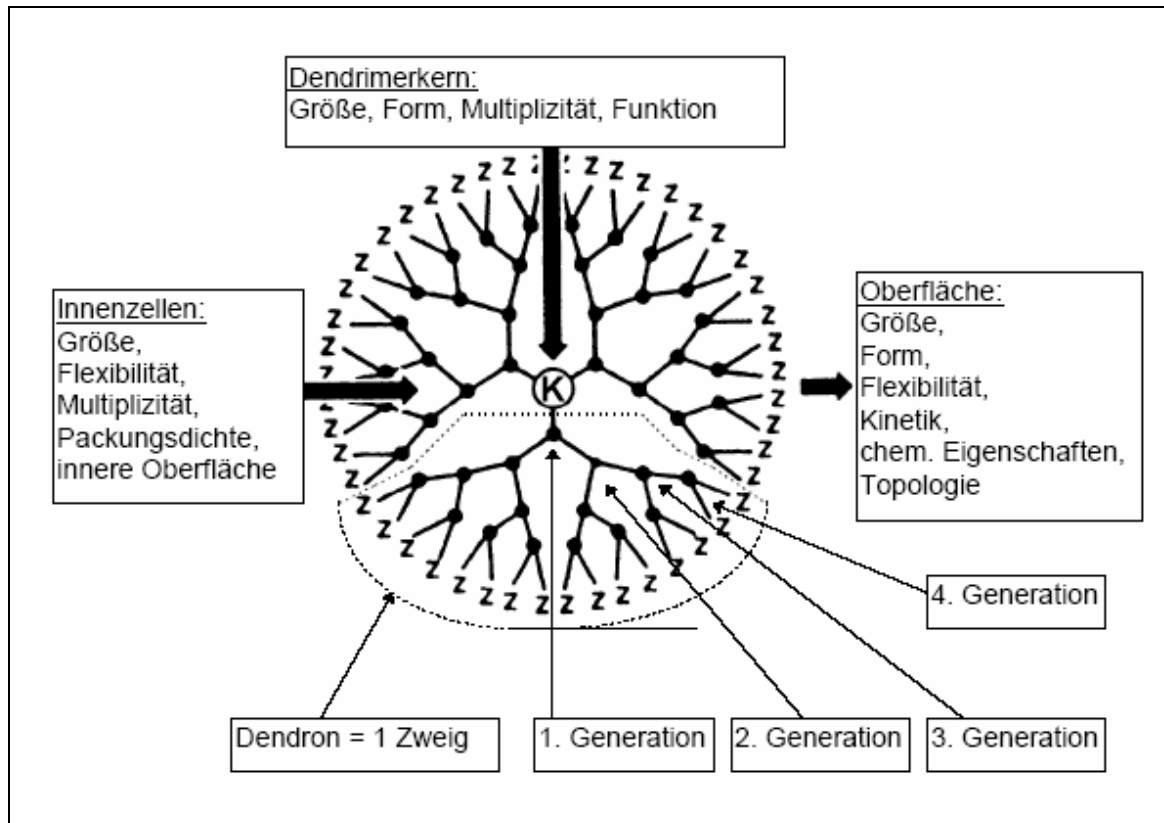


Abbildung 25: Strukturaufbau eines Dendrimers [52]

Dendrimere und deren Eigenschaften sind im Allgemeinen durch drei verschiedene Zonen, Kern, Innenzellen und Oberfläche (siehe Abbildung 25) gekennzeichnet. Für die sensorische Erfassung von Gastmolekülen sind vor allem die, durch die Anordnung der Innenzellen entstehenden, Kavitäten sowie die Oberfläche, die durch die Wahl der Endgruppen an der äußeren Peripherie in ihrer Funktionalität gesteuert werden kann, von großer Bedeutung.

4.2.1. Generelle Synthesestrategie bei Dendrimeren

Bei der Synthese von Dendrimeren können prinzipiell zwei verschiedene Synthesestrategien angewendet werden. Der von F.Vögtle 1978 eingeschlagene Weg geht von einer Synthese von innen nach außen, einem divergenten Vorgehen, aus. Hier wird vom späteren Kern des Dendrimers sukzessive, Generation für Generation, das Dendrimer aufgebaut. Im Gegensatz hierzu werden bei der divergenten Synthese nach Fréchet zunächst die einzelnen Dendrone synthetisiert und mit dem Kernbaustein in einem letzten Schritt zusammengefügt.

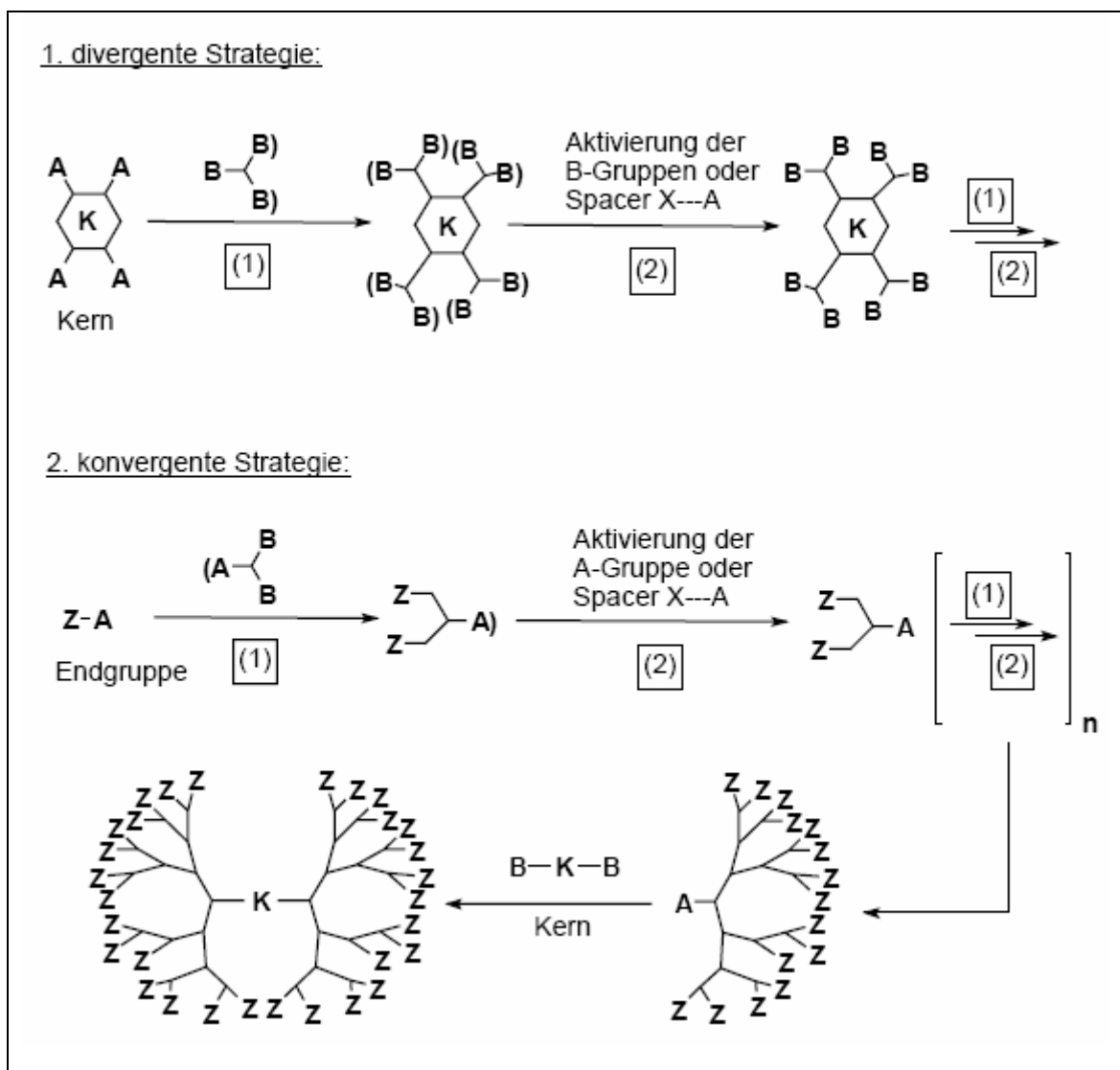


Abbildung 26: Divergente und konvergente Synthese im Vergleich [52]

Der Vorteil der divergenten Synthese ist das einfache und schnelle Wachstum der Dendrimere. Sie ist die Methode der Wahl, wenn man besonders große Dendrimere herstellen möchte. Der Nachteil dieser Methode liegt in der Anfälligkeit für

Wachstumsfehler, die durch sterische Hinderung bei höheren Generationen auftritt. Diesen Nachteil kann man bei der konvergenten Synthese umgehen. Hier erhält man besonders perfekte Dendrimere. Allerdings gestaltet sich der Aufbau bei höheren Generationen als schwierig, da sich bei der Kupplung an den Kern die Dendrone gegenseitig behindern können.

4.3. Dendronisierte Polymere

Supramolekulare Wirtmoleküle haben typischerweise komplexe Strukturen, womit es recht schwierig wird, das Einlagerungsverhalten vorauszusagen. In dieser Arbeit werden die so genannten dendronisierten Polymere als eine neue Klasse von Wirtsubstanzen vorgestellt, die sich als selektive und empfindliche Beschichtungen für QMB-Gassensoren erwiesen haben.

Dendronisierte Polymere bilden eine erst seit kurzen zugängliche Schnittstelle zwischen der bekannten Klasse der Polymere und den Dendrimern [53]. Die Wirtsubstanzen bestehen aus dem leicht zugänglichen Polymer Polyhydroxystyren, welches in verschiedenen Kettenlängen (z.B. 5K, 10K, 17K) zugänglich ist. Die Hydroxygruppen am Polymer bieten eine hervorragende Angriffsfläche für chemische Synthesen, das Ausgangspolymer zu verändern. In dieser Arbeit werden insgesamt acht Polymere vorgestellt, die an jeder Hydroxyl Gruppe des Basispolymers mit von innen nach aussen wachsenden Substituenten (Dendrimern) in unterschiedlicher Größe (Generation) versehen wurden. Dabei wurden verschiedene Generationen des Dendrimers als auch verschiedene Basiskettenlängen des Polyhydroxystyren miteinander verglichen.

4.3.1. Synthese der dendronisierten Polymere

Prinzipiell kann man sich drei verschiedene Möglichkeiten vorstellen, ein Polymer zu dendronisieren (siehe Abbildung 27).

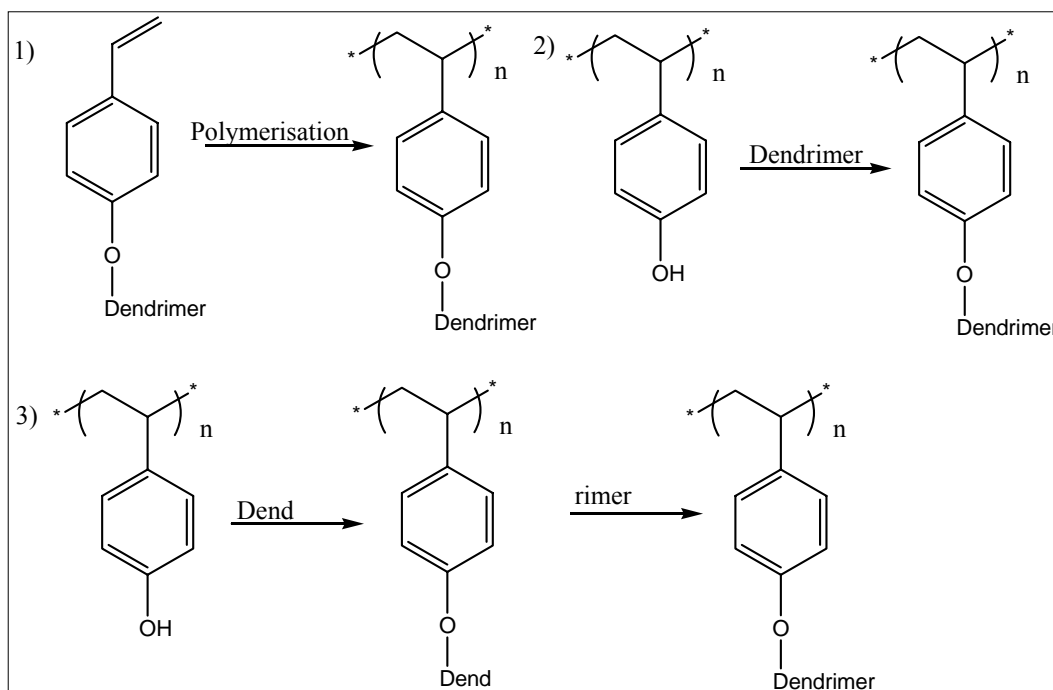


Abbildung 27: Synthese von dendronisierten Polymeren.

Bei Syntheseroute 1 befindet sich das bereits fertige Dendrimer an der Monomereinheit des zu polymerisierenden Moleküls. Diese Variante wäre eine recht bequeme Möglichkeit, an das Zielmolekül zu gelangen. Allerdings führt diese Strategie nur zu dendronisierten Polymeren mit sehr geringer Dendrimer-Generation, da die sterisch anspruchsvollen Seitenreste die Aktivität des Monomers stark herabsetzen und keine definierten Basislängen des Polymers zulassen. Beispiel 2 umgeht diese Problematik. Hier wird das fertige Polymer direkt mit dem zu vershenden Dendrimer substituiert. So lassen sich gezielt dendronisierte Polymere mit wohl definierter Basiskettenlänge des Ursprungspolymer herstellen, jedoch setzen die zum Teil großen Dendrimerreste die Aktivität der Reaktion stark herab. Der etablierteste Weg zu dendronisierten Polymeren wurde von Prof. Dr. J. M. J. Frechet beschritten, der hierzu eine divergente Synthese wählt [53]. Ausgegangen wird wie in Synthesevorschlag 2 von dem leicht erhältlichen Basispolymer, mit dem Unterschied, dass das Dendrimer jeweils sukzessive an die äußere Peripherie angebunden wird (Synthesevorschlag 3).

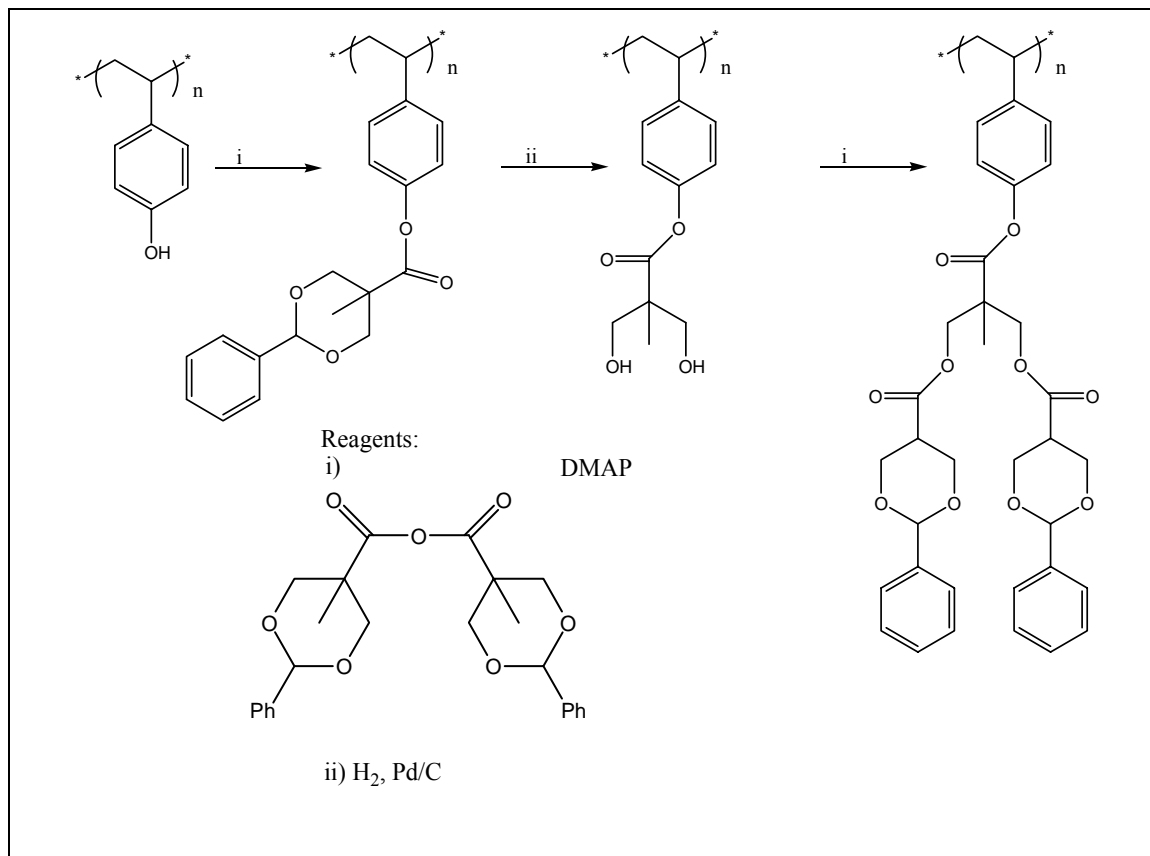


Abbildung 28: Synthesestrategie bei dendronisierten Polymeren.

Der Vorteil hierbei ist die Kontrolle, inwieweit sich das Reaktionsprodukt in Abhängigkeit von der Generation umsetzt. In dieser Arbeit wurden Materialien bis zur dritten Dendrimer-Generation vermessen. Mittlerweile sind dendronisierte Polymere bis zur vierten Generation zugänglich. Durch dieses „Polymertuning“, erfährt die generelle Struktur des Polymers eine große Veränderung zum Ursprungszustand (Abbildung 29).

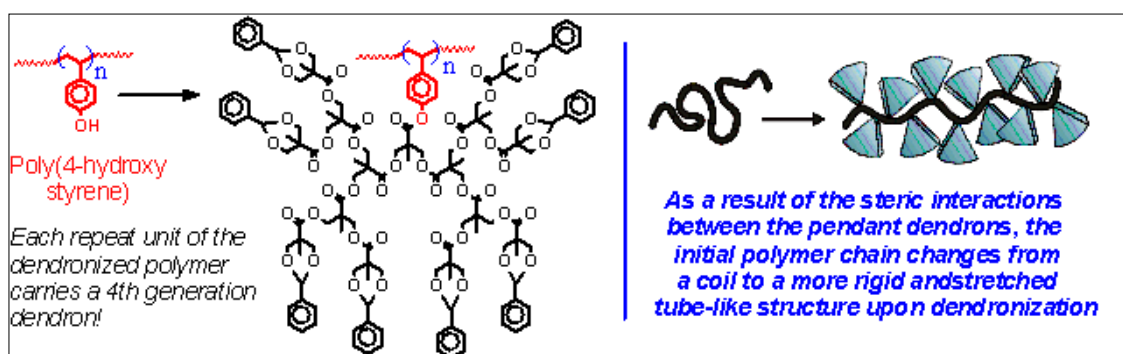


Abbildung 29: Auswirkung des Dendrimers auf das Polymergerüst [54].

Durch die sterisch anspruchsvollen Reste wird die ungerichtete Polymerstruktur in eine rigide, fast starre Form gezwungen.

4.3.2. Verwendete dendronisierte Polymere

Wie die Syntheseroute in Abbildung 21 zeigt, befinden sich je nach Generation des Dendrimers, unterschiedliche funktionelle Gruppen an der äußeren Peripherie des Substituenten. Die vorhandene Vielfalt der Wirtsubstanzen wird zusätzlich noch durch die Verwendung unterschiedlich langer Basiskettenpolymere (5K, 10K, 17K) variiert. Somit kann das Adsorptionsverhalten in Abhängigkeit von der Länge des Polymers und in Abhängigkeit der unterschiedlichen Substituenten an der äußeren Peripherie untersucht werden.

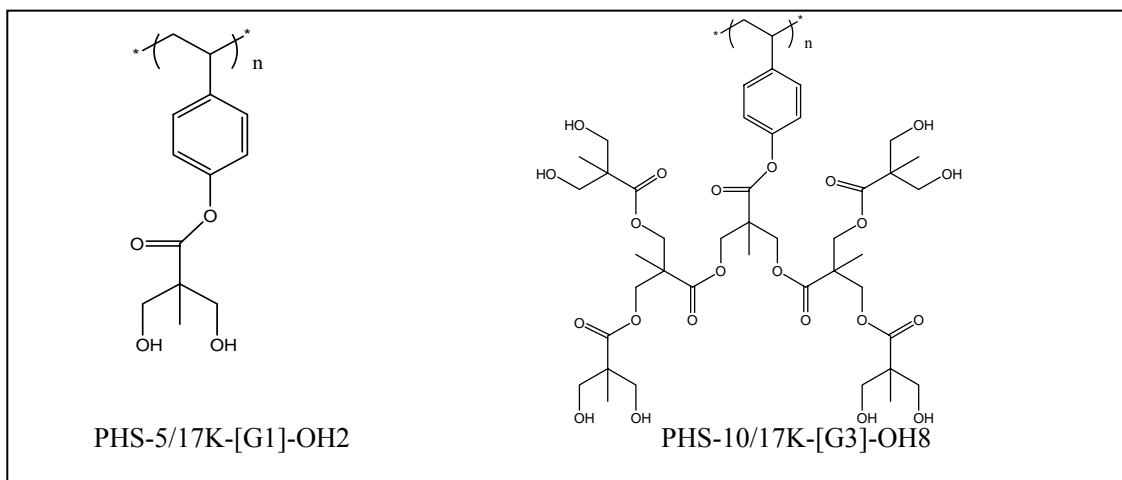


Abbildung 30: Verwendete Hydroxyl-substituierte dendronisierte Polymere

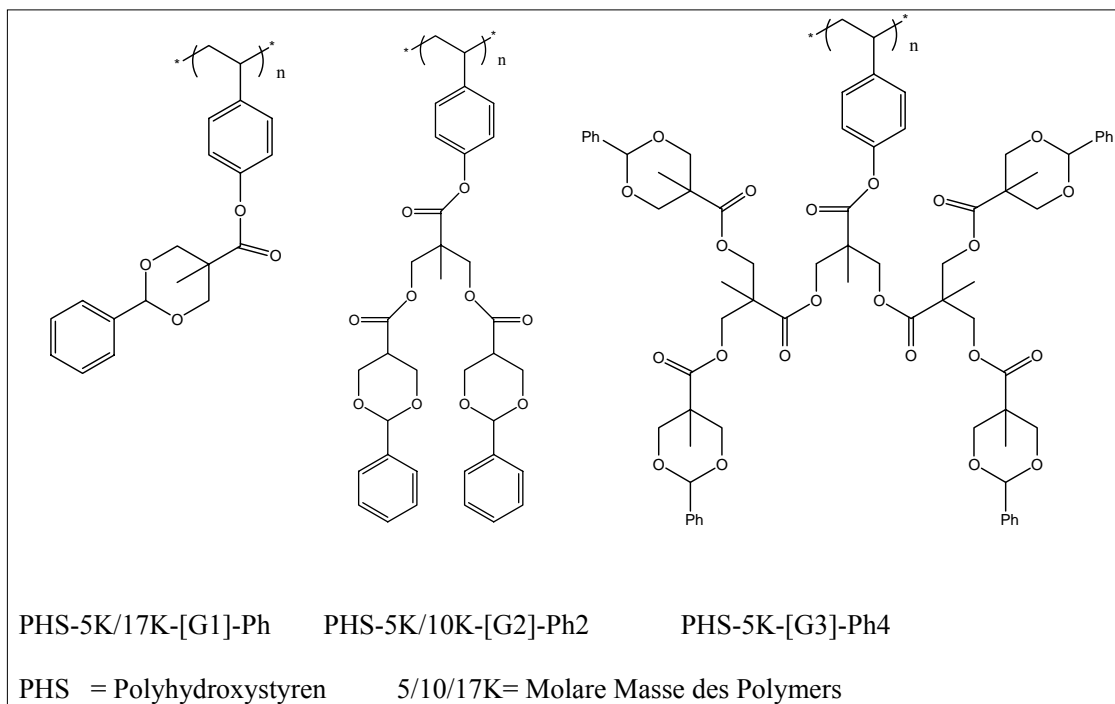


Abbildung 31: Verwendete dendronisierte Polymere.

4.3.3. Screeningergebnisse mit dendronisierten Polymeren

Die dendronisierten Polymere wurden in einem Screening einer Vielzahl von Analyten bei unterschiedlichen Konzentrationen ausgesetzt. Da die Besprechung eines jeden Ergebnisses den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde, werden nur einige ausgesuchte Ergebnisse präsentiert. Im Anhang werden sämtliche gemessenen Ergebnisse in Form einer Tabelle aufgeführt.

In Abbildung 33 werden die Sensorantworten der Wirtsubstanzen auf unterschiedlich substituierte aromatische Amine gezeigt. Hierbei zeigen alle Substanzen eine abnehmende Sensitivität beim Übergang vom sekundären zum tertiären Amin. Dies spricht für eine Wasserstoffbrückenbindung als wesentliche Wechselwirkung zwischen Wirt und Gast. Im Falle des tertiärenamins wird, wohl aufgrund der zusätzlich vorhandenen Methylgruppen, die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung in Form einer Donation verhindert (Abbildung 32).

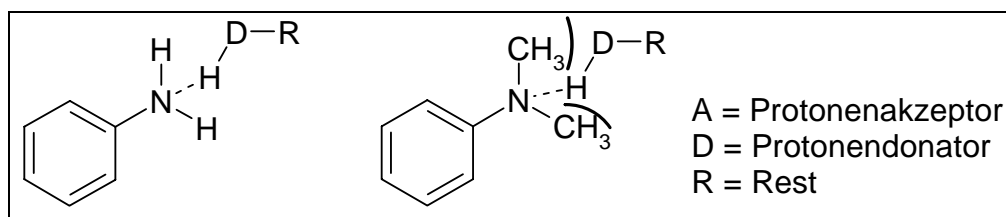


Abbildung 32: Sterische Effekte bei Bildung von Wasserstoffbrücken bei Anilin und N,N Dimethylanilin.

Die Phenyl-substituierten Polymere reagieren hier schwächer als die Hydroxyl-substituierten, die sowohl als Wasserstoffbrücken-Akzeptor, als auch -Donator fungieren können.

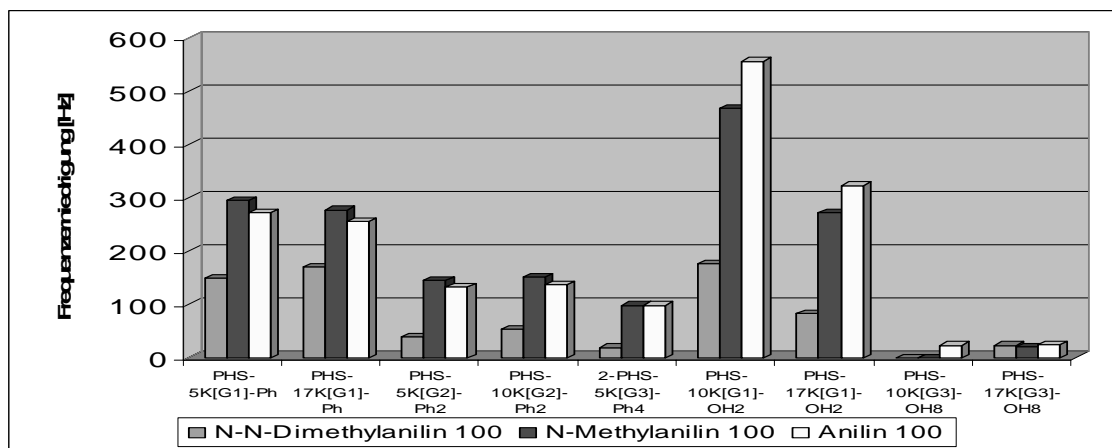


Abbildung 33: Sensorantworten aus aromatische Amine

Die Dendrimere in dritter Generation, die über acht Hydroxylgruppen an der äußeren Peripherie verfügen, zeigen durchgängig, und wenn überhaupt, nur sehr schwache Signale. Ein Grund hierfür könnten starke intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sein, welche eine Wechselwirkung zu anderen Analyten erschweren.

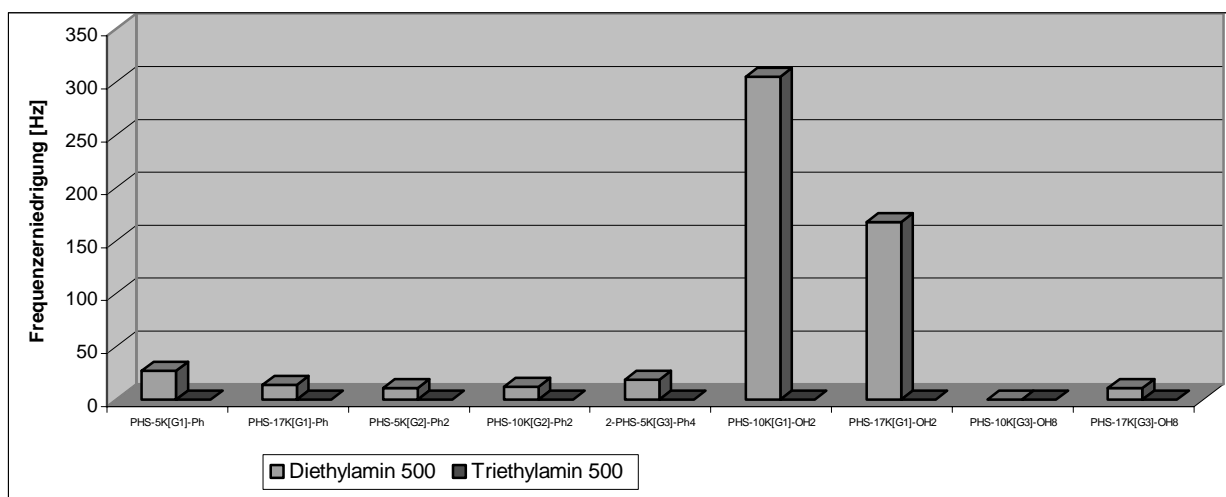


Abbildung 34: Sensorantworten auf aliphatische Amine

Die Sensorantworten auf die aliphatischen Amine Diethylamin und Triethylamin verdeutlichen die Wichtigkeit der Wasserstoffbrückenbindung auf eindrucksvolle Weise. Lediglich die beiden zur Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung befähigten Wirte PHS-10K-[G1]-OH₂ und PHS-17K-[G1]-OH₂ zeigten eine merkbare Reaktion auf Dimethylamin, welches auch als Wasserstoffbrückendonator reagieren kann. Die mit phenylsubstituierten Dendrimere reagieren nur äußerst schwach. Dies lässt vermuten, dass die deutlichen Sensorantworten gegenüber den aromatischen Aminen auf eine π - π -Wechselwirkung, der beiden aromatischen Systeme zurückzuführen ist. Das Screening auf unterschiedlichste Aromaten wird in Abbildung 35 gezeigt.

Der prinzipielle Unterschied der Substitutionsfunktionalitäten (Hydroxyl/Phenyl) lässt sich anhand der vermuteten Anbindungsarten erklären. Während die beiden hydroxylsubstituierten Dendrimere sowohl auf elektronenarme Aromaten wie Nitrotoluol, als auch auf Phenol als potentieller Wasserstoffbrückenpartner ansprechen, zeigen die phenylsubstituierten hier „nur“ auf den elektronenarmen Aromaten Nitrotoluol einen empfindlichen Nachweis.

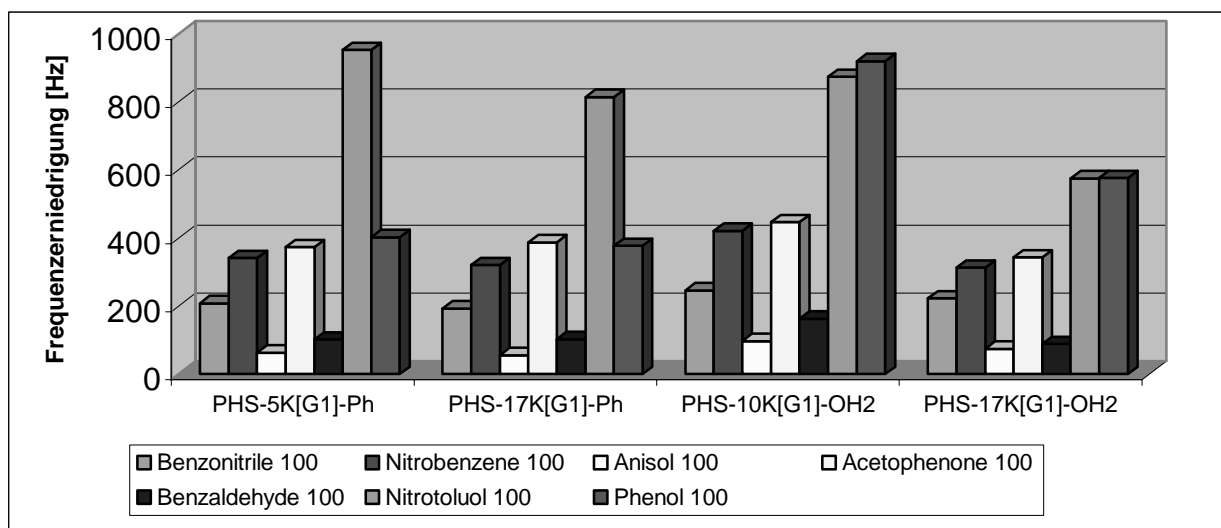


Abbildung 35: Sensorantworten auf Aromaten

Daher findet man bei den phenylsubstituierten Dendrimern zwar ein sehr starkes Signal in Anwesenheit von Nitrotoluen, jedoch ein, im Vergleich zu den Hydroxylsubstituierten, schwaches Signal auf Phenol. Dies lässt vermuten, dass Nitrotoluen eher in den Innenzellen des Dendrimers reagiert, während Phenol an der Oberfläche, also mit der endständigen Gruppe, in Form einer Wasserstoffbrückenbindung reagiert.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass für einen möglichen praktischen Einsatz als elektronische Nase die Selektivität eines „chemischen Filters“ mindestens ebenso wichtig ist, wie die Sensitivität des Nachweises. Würden man also versuchen, einen Sensor für Nitrotoluol zu entwickeln, wären die phenylsubstituierten Dendrimere die günstigeren Wirtsubstanzen, da sie ein weitaus kleineres Spektrum an unterschiedlichen VOC's nachweisen. Sie reagieren, wie obiges Beispiel zeigt, selektiver.

4.4. Calixarene

Als neue Klasse von synthetischen Rezeptoren eroberten die Calixarene [55,56] einen festen Platz in der Wirt-Gast-Chemie. Die Bezeichnung Calixaren⁵ rührt aus der kelchförmigen Gestalt des einfachsten Vertreters, dem Calix[4]aren (siehe Abbildung 36).

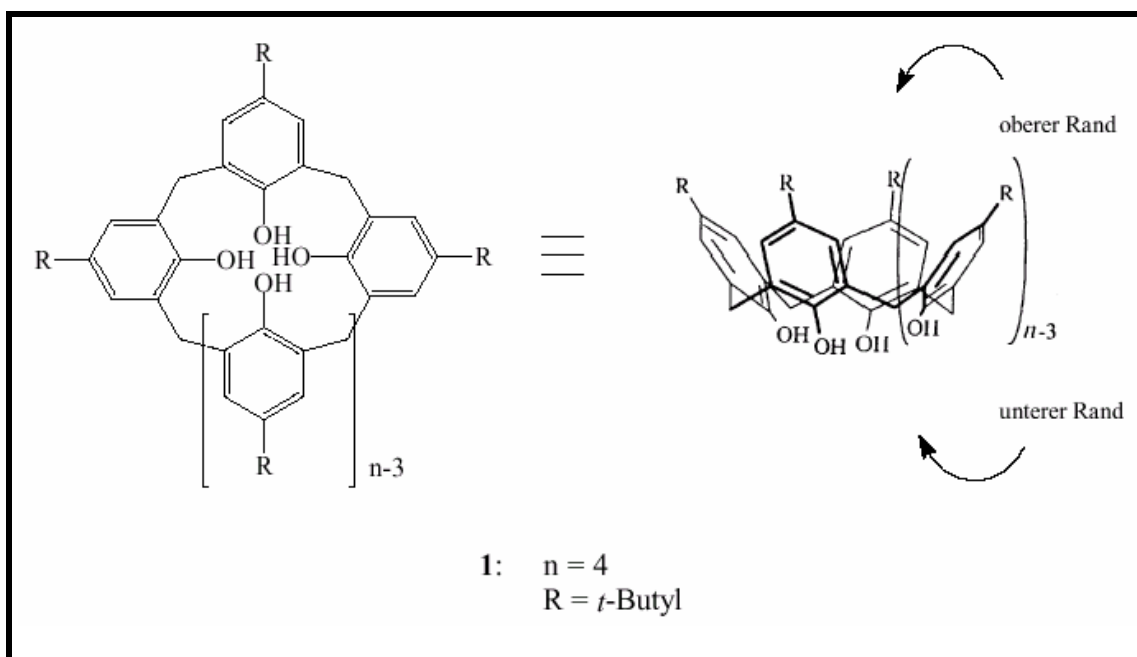


Abbildung 36: Calix[n]arene ($n = 4-8$) in zwei- und dreidimensionaler Darstellung

Die Calixarene gehören zu den Metacyclophanen. Sie sind durch Cyclokondensation von Phenolen und Formaldehyd darstellbar und lassen sich vielfältig funktionalisieren und so gezielt an gewünschte Wirt-Gast-Beziehungen anpassen. Durch Variation der Zahl an Phenolringen kann auch der innen liegende Hohlraum in seiner Größe verändert werden.

Als sensoraktive Materialien sind sie wegen ihrer Fähigkeit, neutrale organische Moleküle und Ionen komplexieren zu können, überaus interessant. Weiterhin werden sie als selektive Liganden in der analytischen Chemie, in der medizinischen Diagnostik, in der Aufarbeitung nuklearer Abfälle und als Mimetika für Enzyme verwendet [57].

⁵ griechisch: calix = Tasse, Vase oder Kelch

Abbildung 37 sind verschiedene Calixarene dargestellt. Diese unterscheiden sich lediglich in der Ringgröße. Anhand dieser Abbildung kann man sehr leicht erkennen, wie einfach es ist, durch kleine strukturelle Änderungen des Moleküls große Variationen in der Form der Kavität zu bewirken. Dieser Umstand macht diese Substanzklasse zu einem prädestinierten Sensorbeschichtungsmaterial.

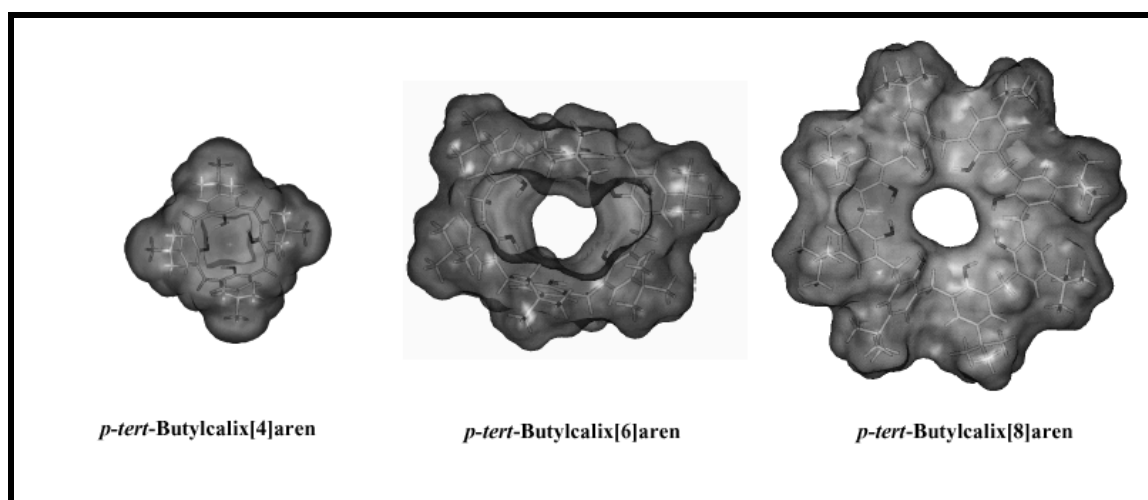


Abbildung 37: Dreidimensionale Ansicht auf verschiedene Calixarene.

4.4.1. **Synthese von Calixarenen**

Calixarene werden schon seit Ende des 19. Jahrhunderts synthetisiert. Die ersten Darstellungen von Calixarenen wurden bereits im Jahre 1872 durch den Chemiker A. v. Baeyer auf der Suche nach neuen polymeren Werkstoffen durchgeführt [58]. Hierbei erhielt er ein nichtkristallines, harziges Produkt. Die Struktur blieb unbekannt, da sie mit den damaligen Mitteln nicht näher untersucht werden konnte.

Baekeland entwickelte 30 Jahre später einen Prozess zur Darstellung eines blasenfreien Phenoplastmaterials [59]. Dieses nicht leitende, polymere Material fand unter dem Namen Bakelite eine vielseitige Verwendung. Das Interesse am Phenol-Formaldehyd-Prozess wurde aufs Neue geweckt. Die tetramere Struktur bei der basenkatalysierten Reaktion von Phenolen mit Formaldehyd, sowie der säurekatalysierten Umsetzung von Resorcin mit höheren Aldehyden, wurde erst in den vierziger Jahren des letzten Jahrhunderts von Zinke und Ziegler postuliert [60]. Im Jahre 1981 beschrieb Gutsche als erster den Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Kondensation von

p-tert-Butylphenol mit Formaldehyd zu unterschiedlichen Cyclooligomeren mit Ringgrößen zwischen vier und acht Areneinheiten [61].

Heutzutage sind die Parameter zur gezielten Darstellung der jeweiligen Ringgrößen gut bekannt [62]. Dabei zeigt sich, dass die Bildung von p-tert-Butyl-calix[4]aren unter thermodynamischer und die Bildung von p-tert-Butyl-calix[8]aren unter kinetischer Kontrolle stattfindet. Die Generierung vom p-tert-Butyl-calix[6]aren wird vermutlich durch einen Templateffekt der gewählten Base erzielt. Ausbeuten im Grammmaßstab sind hierbei sehr einfach zu erzielen, wobei keine - sonst häufig übliche - Verdünnungstechnik angewendet werden muss. Calixarene mit höherer oder ungerader Arenanzahl sind bislang nur mit geringeren Ausbeuten synthetisiert worden.

Neben diesen Eintopfbedingungen sind in den letzten Jahren auch eine Vielzahl von schrittweisen Synthesen und Fragmentkondensationen veröffentlicht worden. Da der präparative Aufwand wesentlich höher ist, werden die Synthesen nur für spezielle oder asymmetrische Calixarene benutzt [63,64].

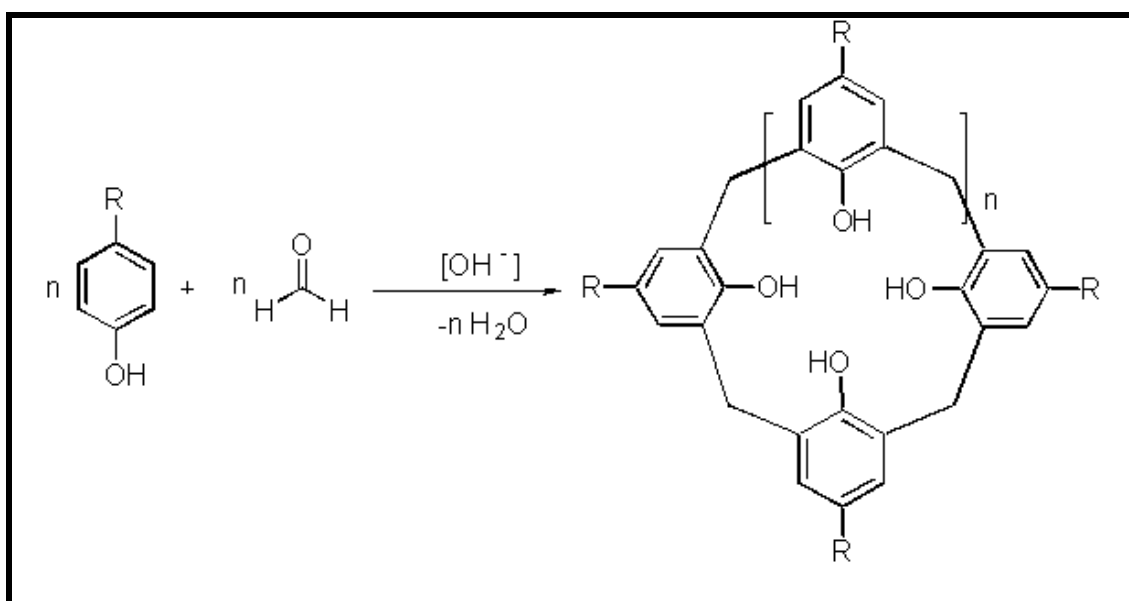


Abbildung 38: Darstellung von Calixarenen [45]

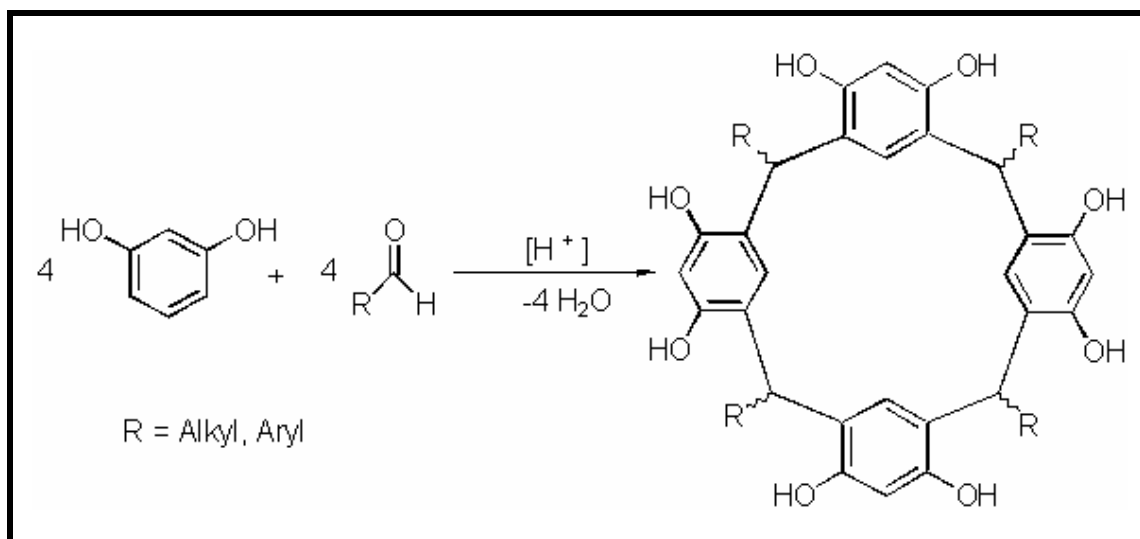


Abbildung 39: Synthese von Resorc[4]aren

Im Gegensatz zur gewöhnlich basenkatalysierten Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd erfolgt die Darstellung von Resorc[4]aren protonenkatalysiert (siehe Abbildung 39).

Aufgrund der erhöhten Reaktivität kann keine gezielte Reaktion von Resorcin mit Formaldehyd durchgeführt werden. Erst durch Verwendung von Acetaldehyd oder den höheren Aldehyd homologen sind cyclische Tetramere zugänglich geworden. Durch unterschiedliche Konformationen an den Brücken ist die Bildung von vier Diastereomeren möglich. Inzwischen sind jedoch Bedingungen gefunden worden, unter denen die Bildung einer Konformation bevorzugt stattfindet [65].

4.4.2. Anwendungen von Calixarenen

Viele Anwendungen beruhen auf dem Komplexbildungsvermögen der Calixarene, zum Beispiel die Dekontamination von Abwässern oder ihr Zusatz in Klebstoffen zur schnelleren Aushärtung. Ebenso sind sie bereits als Katalysatoren (Phasen-Transfer-Katalysator, sowie für heterogene oder enzymatische Reaktionen) benutzt worden. In der Analytik werden Calixarene als stationäre Phase in der Chromatographie oder zur quantitativen Bestimmung von Natrium- neben Kaliumionen mit Hilfe von ionenselektiven Feldeffekt-Transistoren benutzt. Auch gibt es Anwendungen, bei denen Calixarene schon in die Gasphasensensorik Einzug gehalten haben⁶⁶.

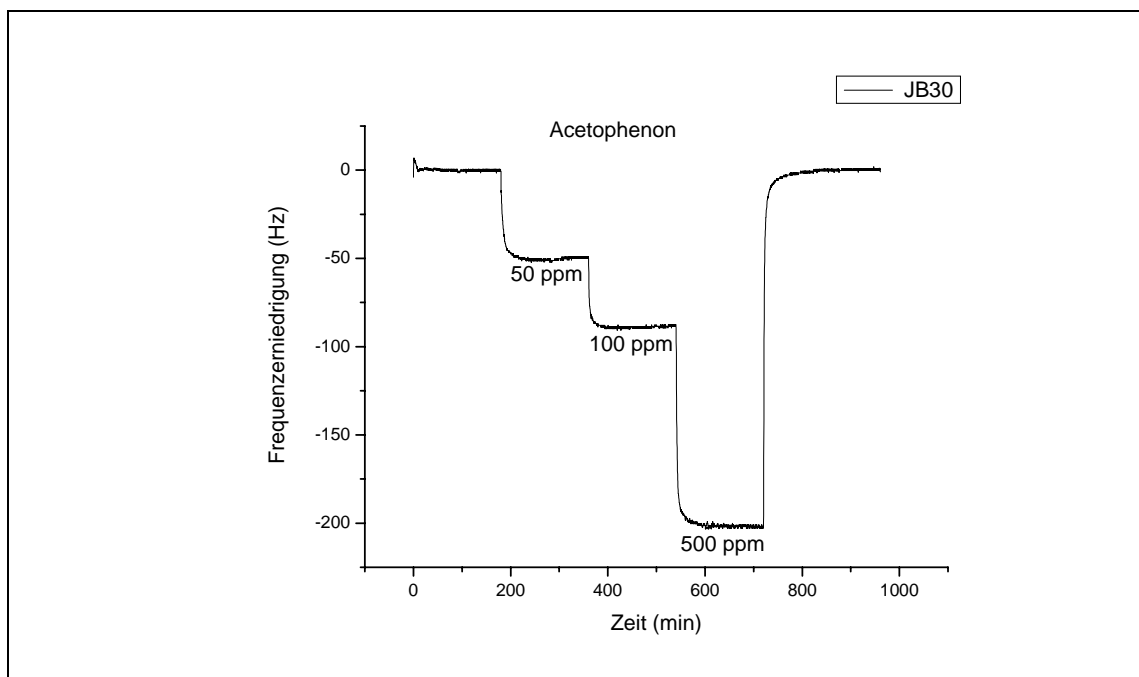


Abbildung 40: Beispiel für eine Sensorantwort

Abbildung 40 zeigt eine beispielhafte Sensorantwort eines vermessenen Calixarens, in diesem Falle auf steigende Konzentration des Analyten Acetophenon.

4.4.3. Untersuchte Calixarene

Insgesamt wurden 24 unterschiedliche Calixarene untersucht, die allesamt von der Arbeitsgruppe um Herrn Prof. Dr. Stibor aus Prag synthetisiert und zur Verfügung gestellt wurden. Hier konnte der Einfluss unterschiedlicher Substituenten an der phenolischen Gruppe des Calixarenes, der Einfluss einer oder mehrerer exo-ständigen Gruppen im Molekül, oder das Einbringen gänzlich neuer Strukturelemente untersucht werden. Da es wenig sinnvoll ist, 24 zum Teil völlig unterschiedliche Calixarene unmittelbar miteinander zu vergleichen, wurden sie in vier Gruppen unterteilt, die die chemische Ähnlichkeit der zahlreichen Vertreter dieser Substanzklasse in übersichtlicher Form wiedergibt. Auch werden nicht alle Messungen im Einzelnen besprochen (>1000), sondern nur einige ausgesuchte dargestellt. Eine komplette Tabelle, in der alle Wirtsubstanzen den unterschiedlichen Konzentrationen der beaufschlagten Analyten gegenüber gestellt sind, findet sich im Anhang.

Die vorgenommene Einteilung der untersuchten Calixarene wurde wie folgt gemacht:

- Gruppe 1: Linear-aliphatisch substituierte Calixarene und Calix[4]arene
- Gruppe 2: Heteroatomare und nichtlinear-aliphatische substituierte Calixarene
- Gruppe 3: Aromatisch substituierte Calixarene
- Gruppe 4: Polycalixarene

Die Benennung der Calixarene wurde, um Verwechslungen auszuschließen, so übernommen, wie sie in den Probenbehältern von der Arbeitsgruppe Stibor ausgezeichnet waren.

4.4.4. Screeningergebnisse Gruppe 1

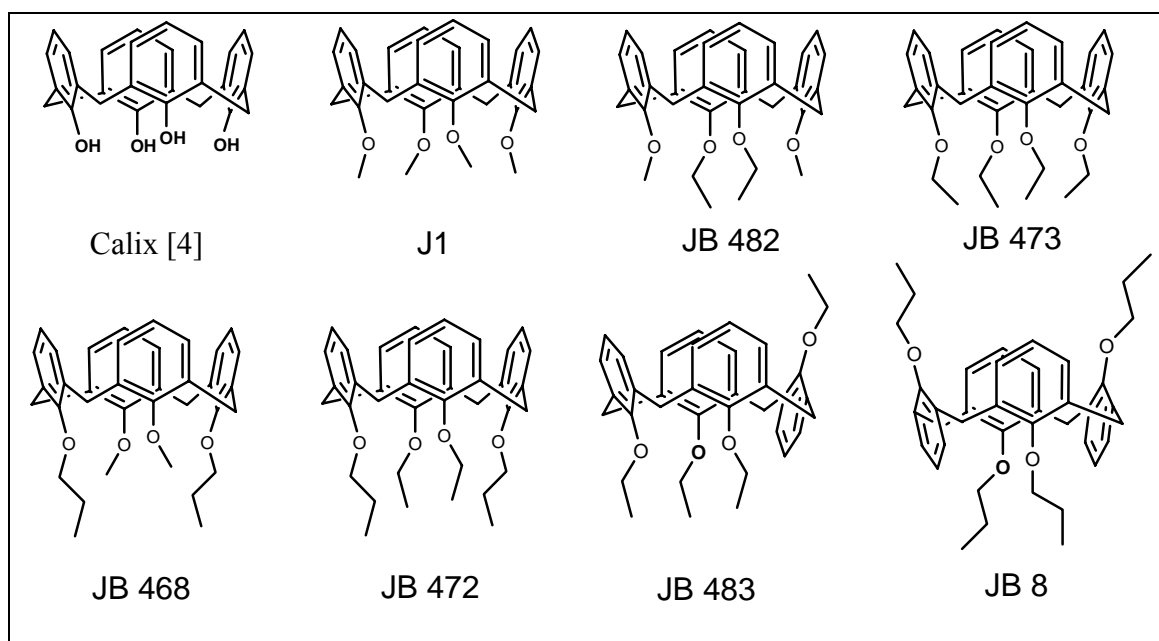


Abbildung 41: Vermessene Calixarene der Gruppe 1

Abbildung 33 zeigt die untersuchten Calixarene, welche unterschiedliche aliphatische Substituenten an den phenolischen Gruppen des Calixarene aufweisen. Anhand der Wirtsubstanzen JB 483 und JB 8 kann zusätzlich der Einfluss einer oder zwei exo-ständiger Gruppen innerhalb des Calixaren studiert werden.

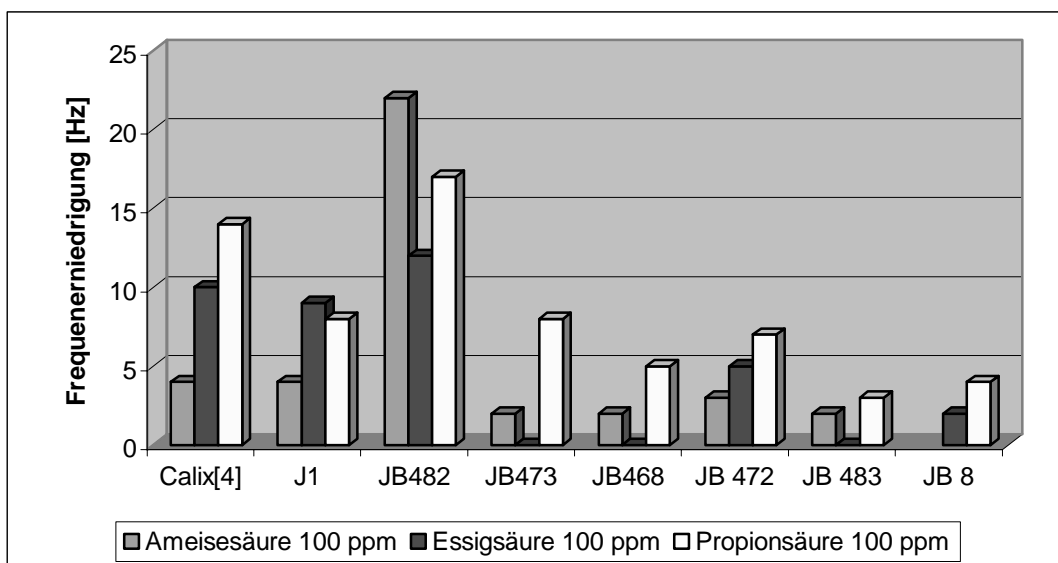


Abbildung 42: Sensorantworten auf aliphatische Säuren

In Abbildung 42 werden die Sensorantworten auf aliphatische Säuren gezeigt. Allen untersuchten Calixarenen ist die nur schwach ausgeprägte Sensitivität auf die vermessenen Säuren gemein. Die Wirte Calix[4], J1 und JB482 zeigen im Vergleich zu den restlichen sensoraktiven Materialien die stärksten Wechselwirkungen. Diese drei Wirtsubstanzen besitzen außerdem die sterisch kleinsten Substituenten am Calixaren, und somit die acidesten Sauerstoffe in dieser Reihe. Ein weiterer Einfluss auf eine erfolgreiche Einlagerung von Fremdmolekülen in das Calixarengerüst ist, wie auch in Abbildung 30 bereits dargestellt, die Größe der von den Phenolen aufgespannten Kavität. Diese wird in nachvollziehbarer Weise, durch die Anzahl der phenolischen Gruppen im Calixaren wesentlich bestimmt, aber auch von der zusätzlichen Substitution beeinflusst. So werden Substituenten, die sich gegenseitig abstoßen, die ursprünglich vorhandene Kavität vergrößern und sich anziehende Substituenten den Kelch „zuschnüren“. Bei der Betrachtung der Ergebnisse müssen also immer beide denkbaren Effekte betrachtet werden. Den besten Kompromiss in dieser Reihe sind das Calixaren JB482 und der Analyt Ameisensäure eingegangen. Hier scheint die vorhandene Kavität und die Protonenakzeptoreigenschaft der Methyl- bzw. Ethylether am besten zu harmonisieren. (Anmerkung: Substanz JB8 konnte nicht auswertbar auf Ameisensäure getestet werden. Hier zeigten sich im Frequenzverlauf immer wieder Störungen.)

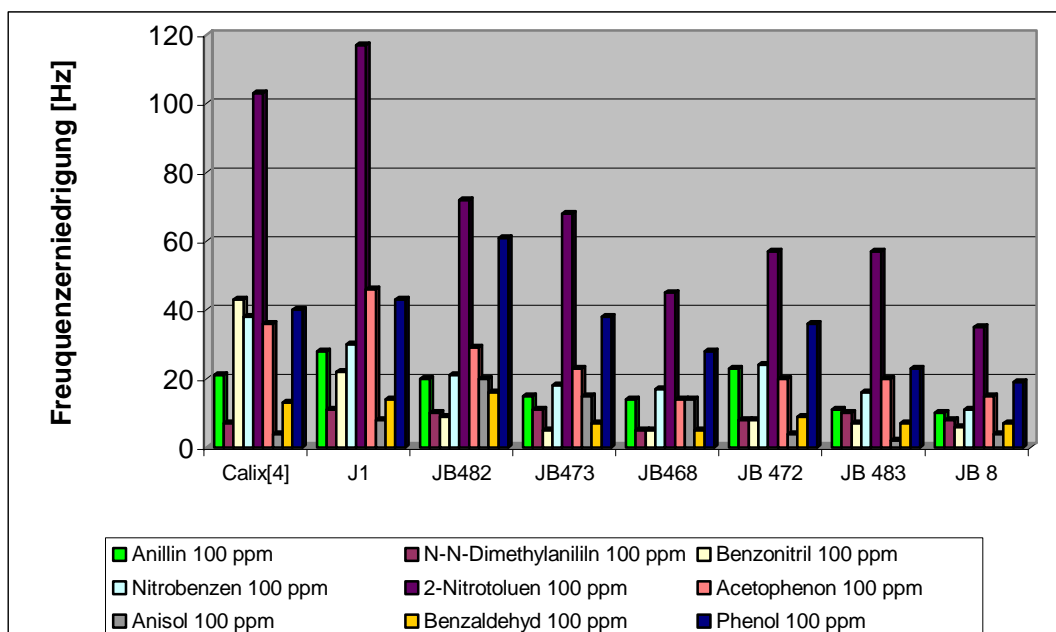


Abbildung 43: Sensorantworten auf Aromaten

Auch bei den aromatischen Analyten konnten kaum Sensitivitätssteigerungen beobachtet werden. Zwar lässt sich sagen, dass Aromaten, im besondern elektronenarme, tendenziell besser nachgewiesen werden, aber im Vergleich zu den bereits dargestellten dendronisierten Polymeren deutlich schwächer.

4.4.5. Screeningergebnisse Gruppe 2

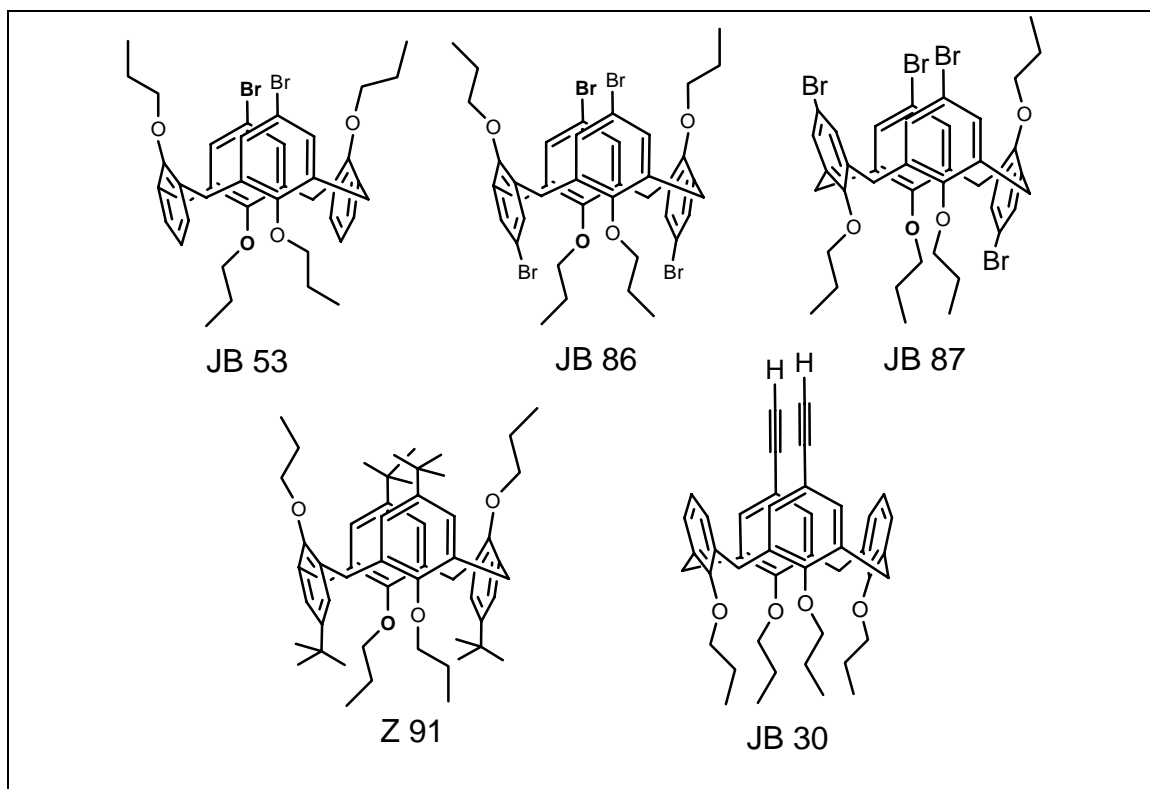


Abbildung 44: Calixarene der Gruppe 2

In der Gruppe 2 kann vor allem der Einfluss von *exo*-ständigen Gruppen bei ansonsten gleicher Substitution am Calixaren untersucht werden. Alle Calixarene sind an der phenylischen Stellung *propyl*-substituiert, lediglich die Substitution in *para*-Stellung, und die Konformation (*endo-exo*) wird variiert. Die Konformation von Calixarenen, deren phenolische Gruppen, wie z.B. bei JB30, in ein und dieselbe Richtung weisen, werden „*cone*“, die, bei der eine phenolische Endgruppe (z.B. JB87) in die entgegengesetzte Richtung zeigt, bezeichnet man als „*partial cone*“.

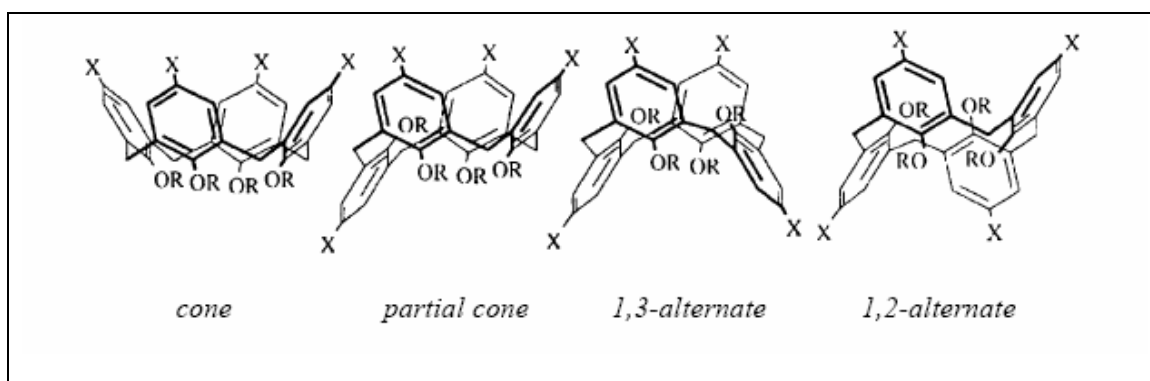


Abbildung 45: Konformere der Calixarene

Zeigen immer nur zwei phenolische Gruppen (z.B. Z 91) in dieselbe Richtung, bezeichnet man die Konformation, je nach Stellung der beiden Gruppen zueinander, als „1,2 alternate“ oder „1,3 alternate“ (siehe Abbildung 38).

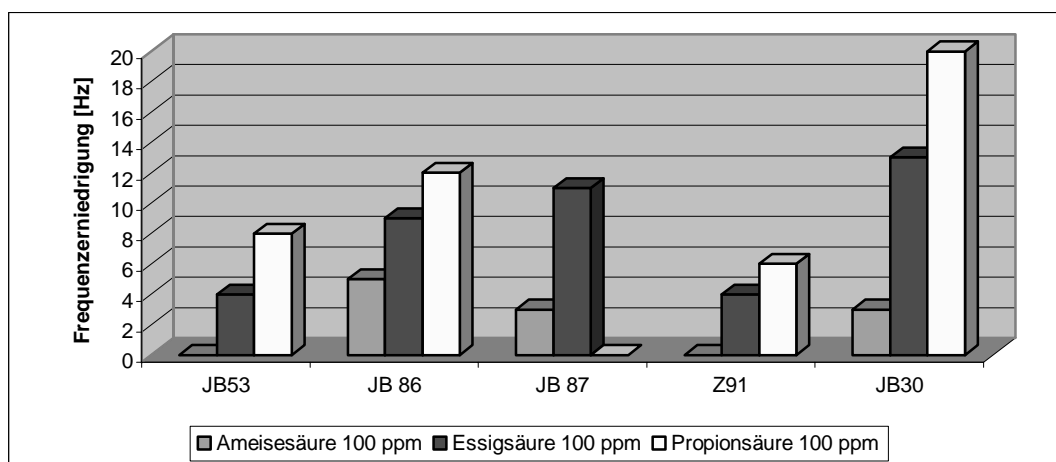


Abbildung 46: Sensorantworten auf aliphatische Säuren

Die generelle Unempfindlichkeit gegenüber funktionalisierten Aliphaten ist auch bei der zweiten Gruppe der Calixarenen zu verzeichnen. Weder die gemessenen Säuren, noch aliphatische Amine führten zu einer deutlichen Einlagerung. Weitere Messungen mit aliphatischen Aldehyden, Alkoholen und Ketonen bestätigen diese Tendenzen.

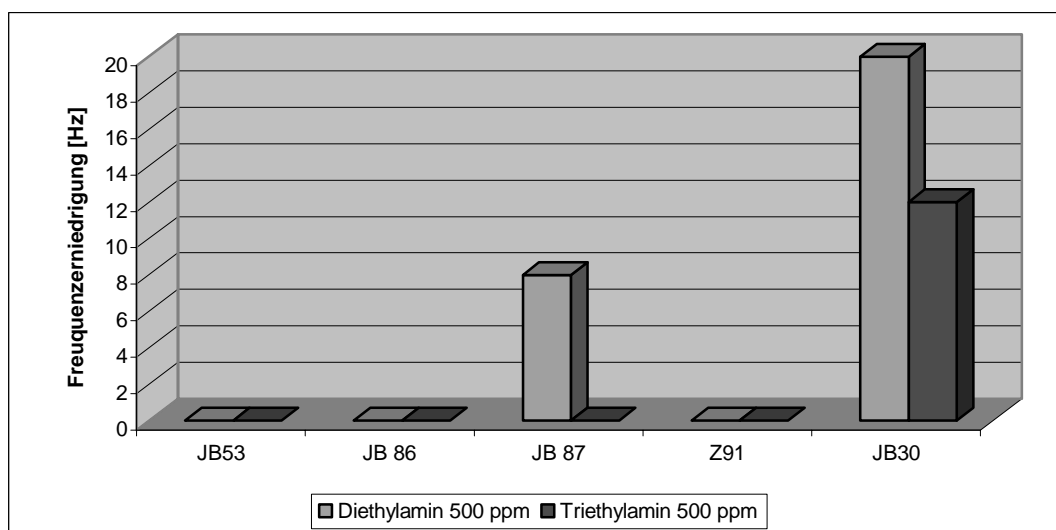


Abbildung 47: Aliphatische Amine als Analyten

Lediglich JB 30 zeigt eine tendenzielle Bereitschaft zur Einlagerung der angebotenen Analyten. Als einzige Substanz in dieser Reihe zeigt sie, wenngleich auch eine geringe, Wechselwirkungen zu Triethylamin. Triethylamin als Base kann hier mit den beiden

aciden Protonen des sp-hybridisierten Kohlenstoffs von JB 30 als Wasserstoffakzeptor wirken.

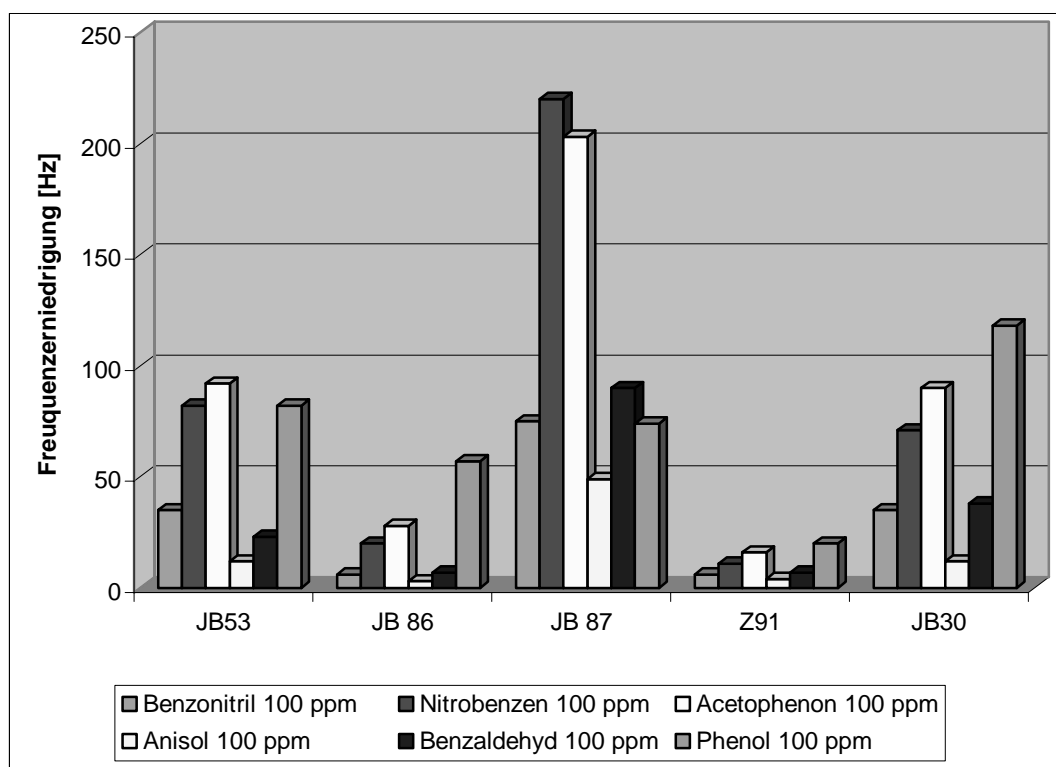


Abbildung 48: Sensorantworten auf einige Aromaten

Interessante Unterschiede zeigen sich bei der Vermessung der aromatischen Analyten. Es fällt auf, dass das Einlagerungsvermögen von JB 87 durchweg gegenüber den anderen Vertretern begünstigt ist. Den größten Unterschied bildet das Pärchen JB 87 und JB 86, die sich lediglich durch die Konformation unterscheiden. JB 86 liegt als *1,2 alternate* und JB 87 als *partial cone* vor. Hier ist die *partial cone* Konformation deutlich besser geeignet Wechselwirkungen zu den Analyten auszubilden. Am besten werden hier die elektronenarmen Aromaten Nitrobenzen und Acetophenon nachgewiesen. Allen Substanzen ist zudem der enorme Sensitivitätsverlust beim Vergleich von Phenol zu seinem Ether Anisol gemein (65-95%). Während Phenol sein acides Proton zur Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung als Donator zur Verfügung stellen kann, könnte Anisol nur als Wasserstoffakzeptor teilhaben. Da, ausser bei JB 30, keine aciden Protonen auf Wirtseite zur Verfügung stehen, könnte dies die Erklärung für das verminderte Einlagerungsverhalten sein.

Eine beachtliche Sensitivitätssteigerung wird bei der Messung von 2-Nitrotoluol aufgezeigt (Abbildung 49).

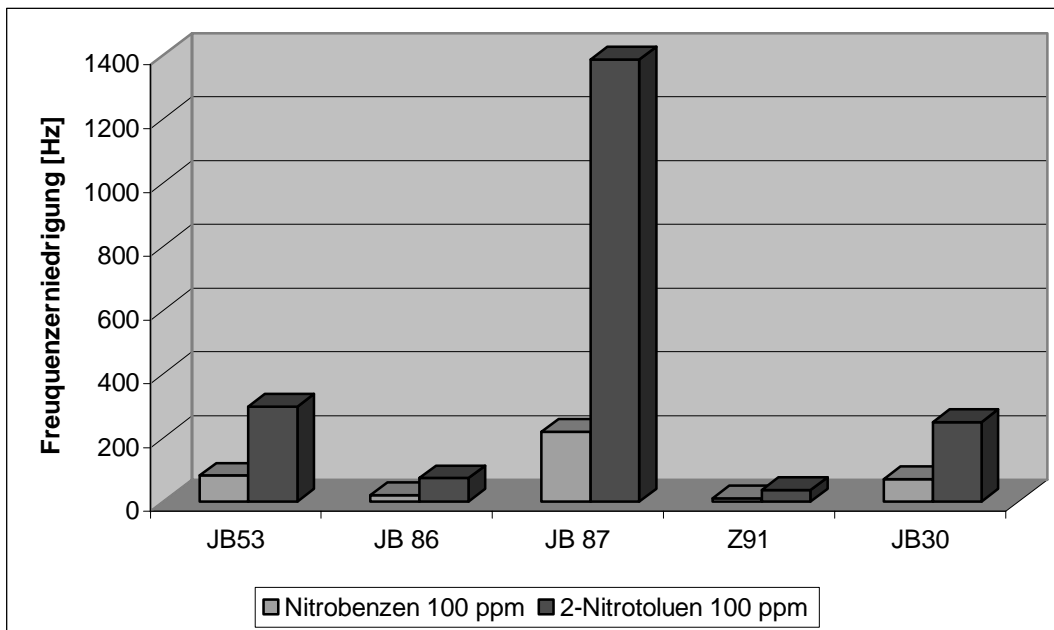


Abbildung 49: Sensorantwort auf Nitroaromaten

Mit fast 1400 Hz Frequenzerniedrigung auf eine Konzentration von 100 ppm Nitrotoluol zeigt das Calixaren JB 87 Nachweisempfindlichkeiten, die durch keine der anderen verwendeten Calixarene in dieser Reihe erreicht werden.

Eine interessante, und zum Teil auch empfindliche Unterscheidung kann beim Vergleich der beiden aromatischen Amine (Abbildung 50) beobachtet werden.

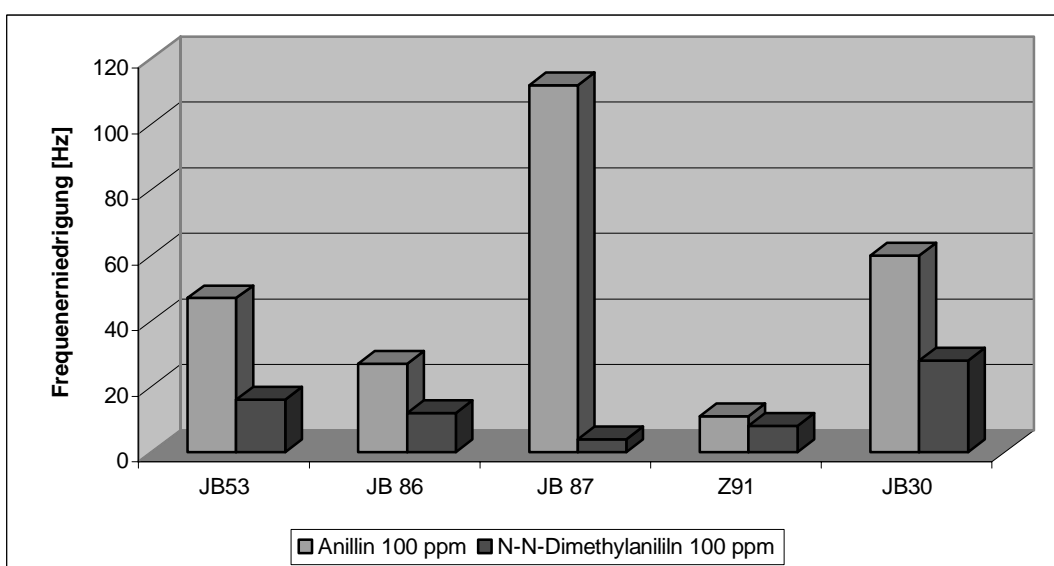


Abbildung 50: Sensorantworten auf aromatische Amine

Im Gegensatz zu den aliphatischen Aminen zeigen die Wirtsubstanzen JB53, JB86 und Z91 nun das aromatische Derivat an. Dies kann auf das erhöhte Molekulargewicht des Analyten zurückgeführt werden, aber auch auf das nun vorhandene π - π Elektronengerüst im Aromaten. Der Einfluss von Wasserstoffbrückenbindungen auf das erhaltene Signal ist stark und somit deutlich zu erkennen. Ähnlich den aliphatischen Aminen, zeigt auch hier JB 30 das stärkste Signal innerhalb dieser Reihe auf das tertiäre Amin und unterstützt die dort gemachte Erklärung hierfür.

4.4.6. Screeningergebnisse Gruppe 3

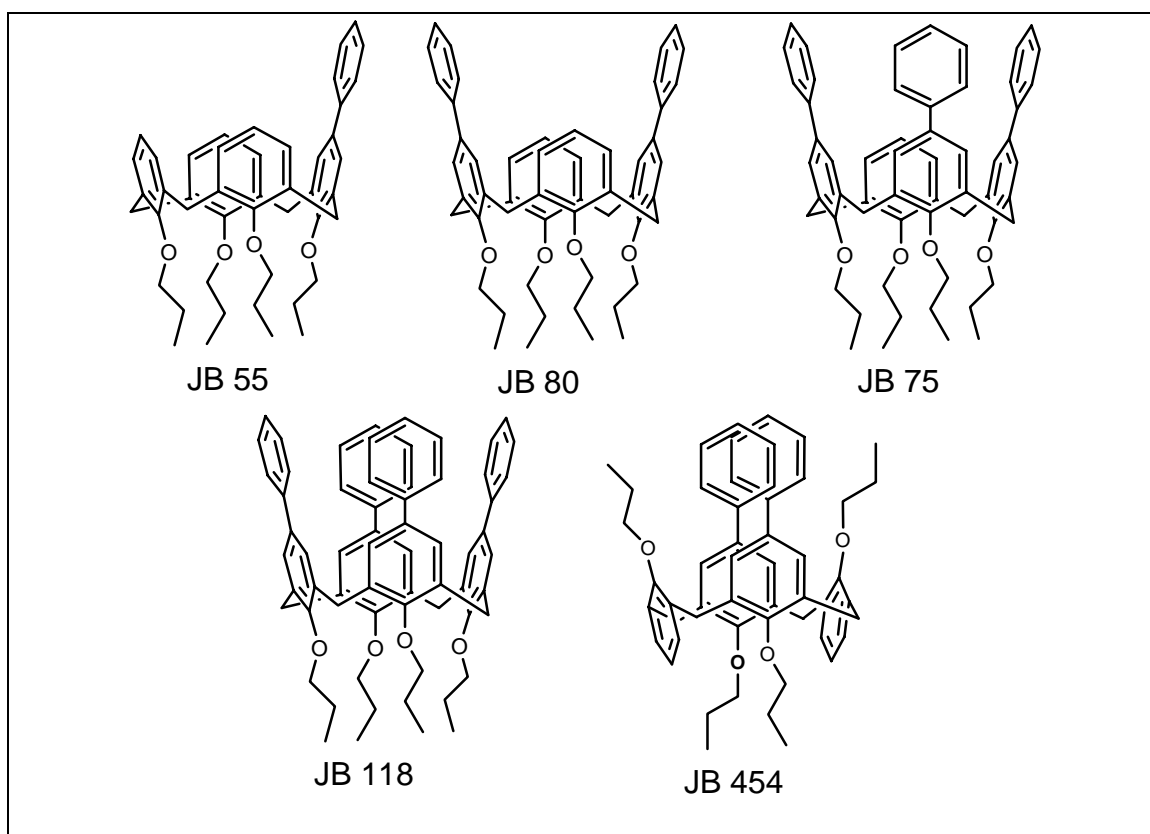


Abbildung 51: Vermessene Calixaren der Gruppe 3

Den Wirtsubstanzen der dritten Gruppe ist die *Propyl*-Substitution an der phenolischen Gruppe und eine oder mehrere *Phenyl*-Gruppen in *para*-Stellung hierzu gemeinsam. Somit kann vor allem die Sensorantwort in Abhängigkeit von der Anzahl an phenylischen Substituenten untersucht werden.

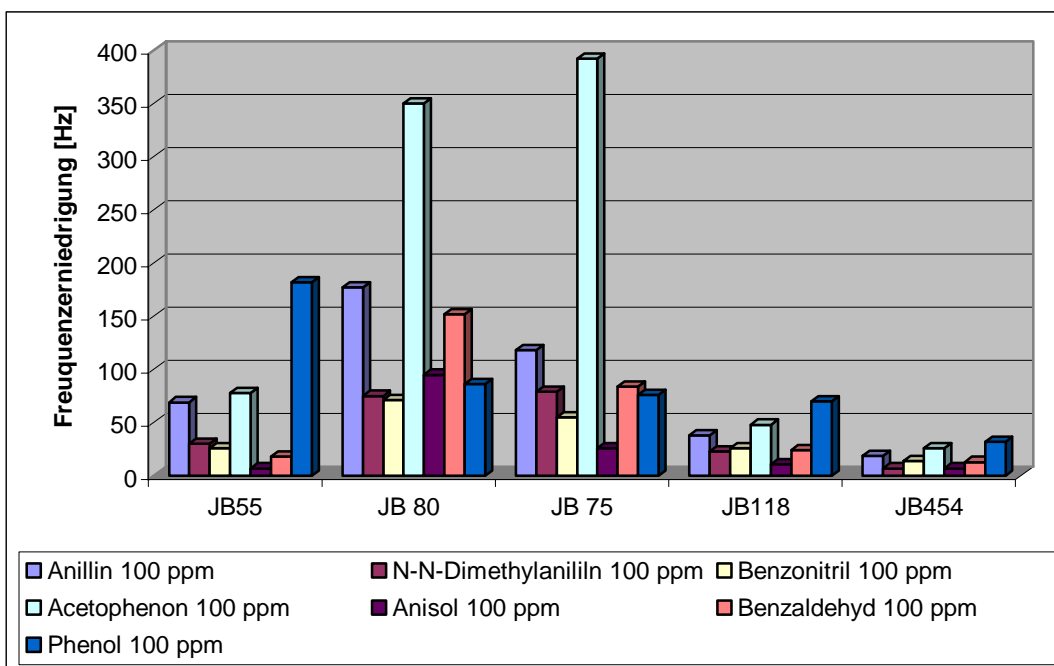


Abbildung 52: Sensorantworten auf Aromaten

Es ist zu erkennen, dass die Einführung der aromatischen Phenyle in das Calixarenegerüst zu einer generellen Verstärkung der Sensorantwort geführt hat. Ein Maximum der Wechselwirkungen ist bei der JB 80 und JB 75 zu beobachten. Die zusätzliche Substitution mit einer vierten Phenylgruppe, wie bei JB118 und JB 454, führt interessanterweise zu einem merklichen Rückgang der Sensitivität. Hier scheinen, aufgrund der erhöhten Sterik an der Öffnung des „Kelches“, mögliche Einlagerungen wie sie noch bei JB 75 beobachtet werden können, erschwert zu sein. Dies wird durch den drastischen Rückgang der Sensorantworten auf Nitroaromaten untermauert.

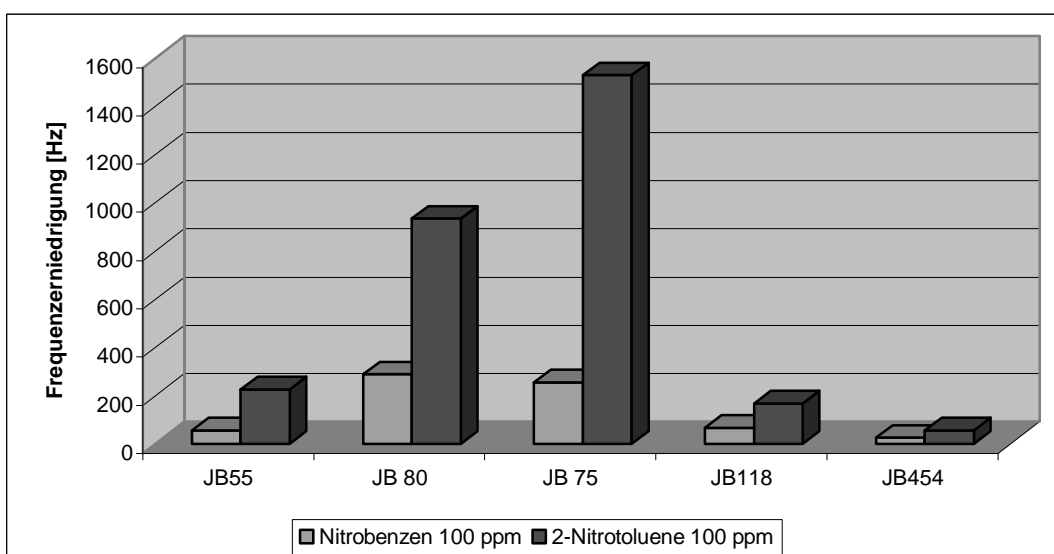


Abbildung 53: Sensorantworten auf Nitroaromaten

Hier führt der Übergang vom dreifach zum vierfach *phenylisch*-substituierten Calixarene fast zu einem kompletten Ausfall einer Sensorantwort. Wie auch schon bei den vorherigen Calixarenen beobachtet werden konnte, scheint die Konformation, in diesem Falle *cone* oder *1,3 alternate*, bei der Einlagerung von möglichen Analyten nur einer untergeordnete Rolle zu spielen. Eine Ausnahme, bei der das einfach *phenylisch*-substituierte Calixaren den empfindlichsten Nachweis erbracht hat, ist die Messung mit Phenol, wie sie in Abbildung 51 als Messung in Abhängigkeit von steigenden Konzentrationen des Analyten dargestellt ist.

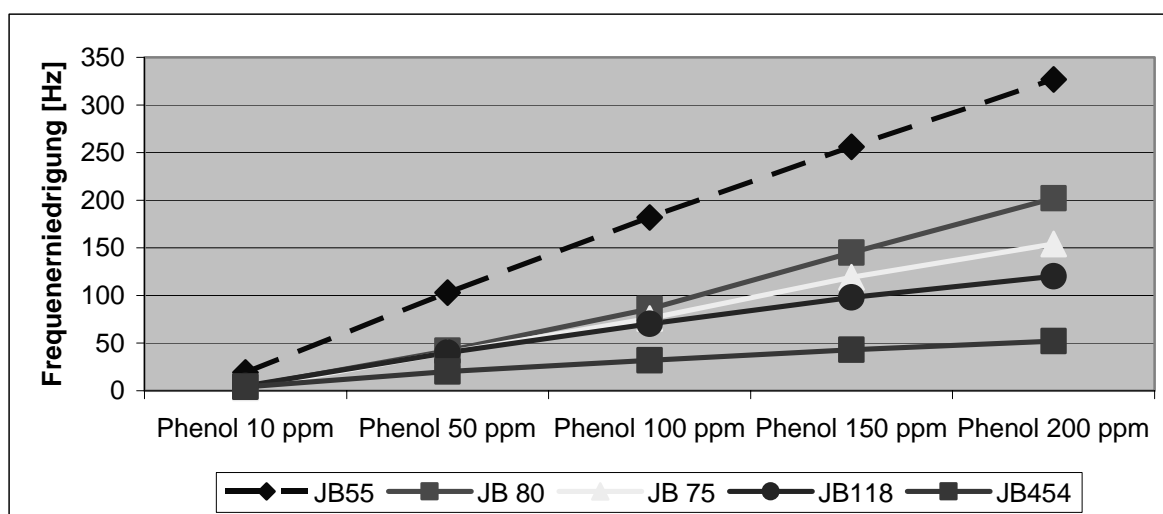


Abbildung 54: Sensorantworten auf steigende Konzentrationen Phenol

Eine Erklärung hierfür könnte die Art der Wechselwirkung sein. Während bei den elektronenarmen Aromaten eher eine π - π Wechselwirkung mit den Aromaten des Calixaren favorisiert wird, kann Phenol als Wasserstoffbrückendonator mit dem phenolischen Sauerstoff im Calixarene zusätzlich, neben den π - π Wechselwirkungen, interagieren.

Messungen der Sensorantworten der Calixarene aus Gruppe 3 auf aliphatische Analyten können im Anhang eingesehen werden. Die Signalstärken sind wie bei den anderen, teilweise auch dargestellten Calixarenen, sehr schwach.

4.4.7. Screeningergebnisse der Gruppe 4

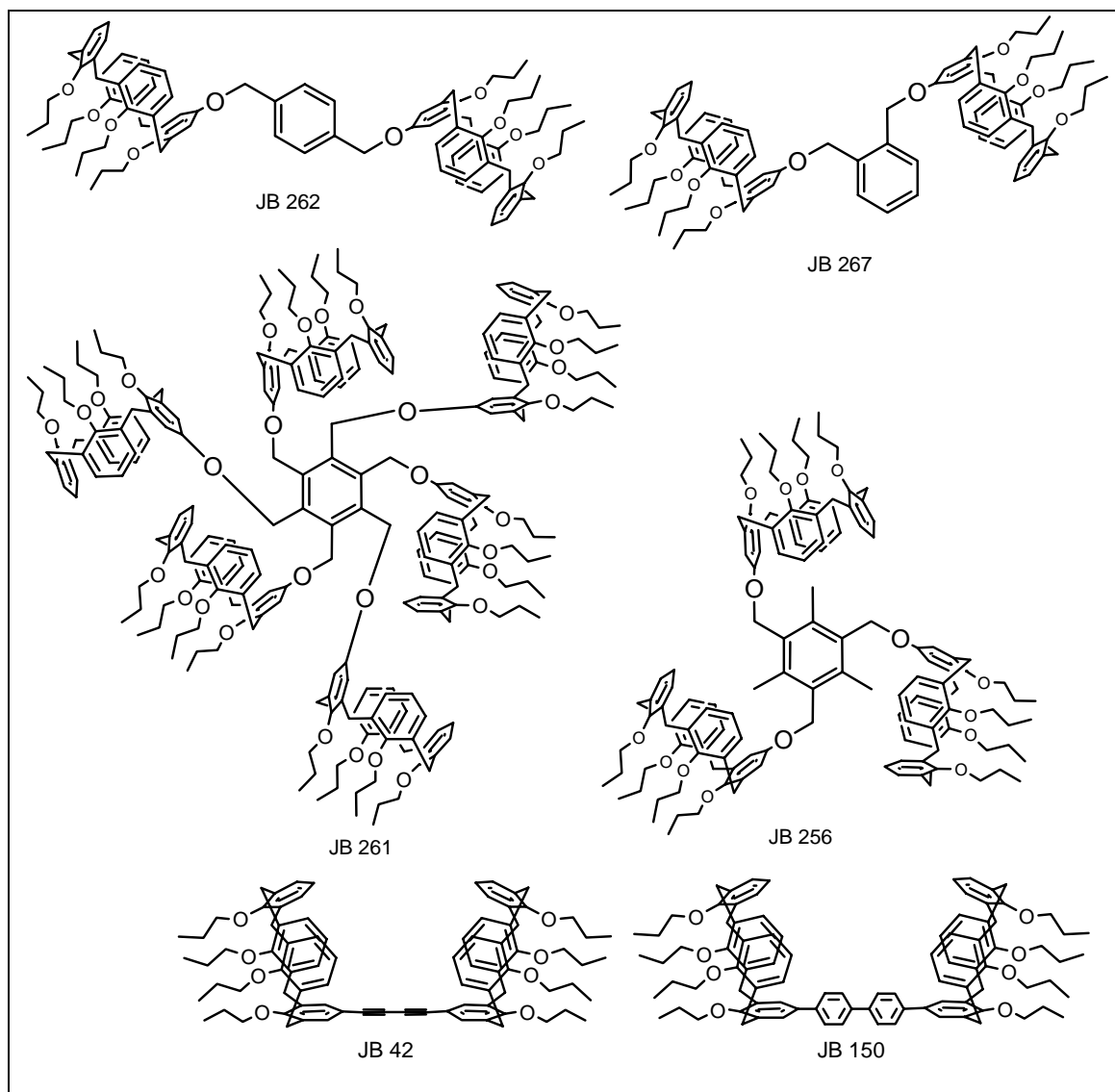


Abbildung 55: Calixarene der Gruppe 4

In dieser Gruppe werden die fast schon ästhetisch anmutenden Polycalixarene zusammengefasst. Hier sind bis zu sechs (!) einzelne Calixarengerüste an einem oder zwei aromatischen (mit Ausnahme von JB 42) Kernen substituiert.

Wie aus Abbildung 55 zu ersehen ist, kann aber auch bei den Calixarenen der Gruppe 4 kaum Sensitivität auf die gemessenen aliphatischen Säuren beobachtet werden. Dieser Trend konnte bei allen Calixarenen festgestellt werden, sodass sich diese Substanzgruppe nicht für eine Anwendung zur Detektion von Aliphaten empfiehlt. Andererseits kann sich eine solche Selektivität bei Anwendungen in denen man aromatische Analyten bei gleichzeitiger Anwesenheit von Aliphaten bestimmt, als großer Vorteil dieser Substanzgruppe erweisen.

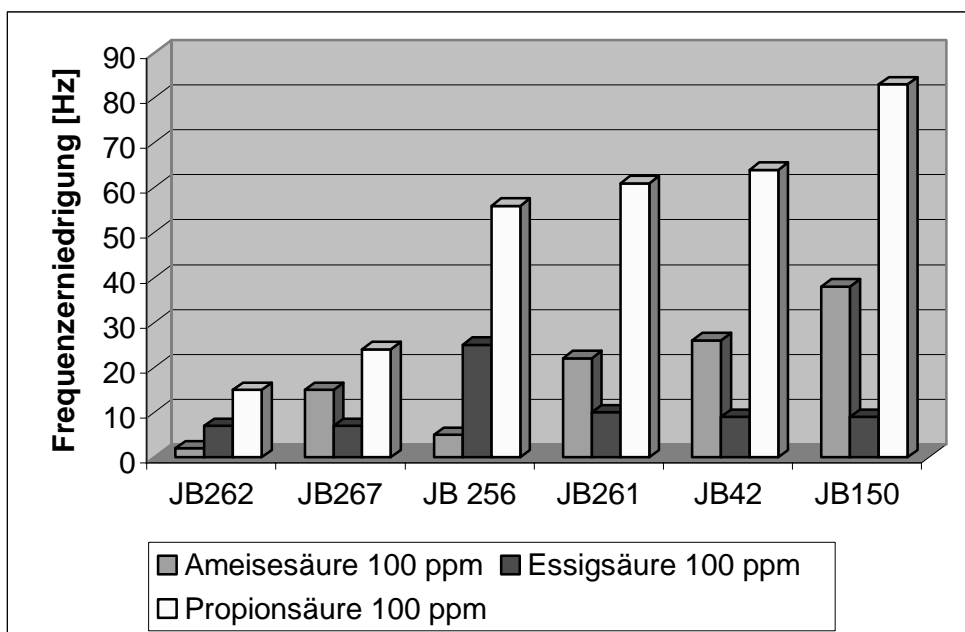


Abbildung 56: Sensorantworten der Gruppe 4 auf aliphatische Säuren

Bei den Messungen von aliphatischen Aminen konnten bei den sterisch anspruchsvollen Calixarenen der Gruppe 4 eine leicht erhöhte Sensitivität gemessen werden. Zu bemerken ist auch, dass auch Triethylamin zum ersten Mal in annehmbarer Weise nachgewiesen wurde.

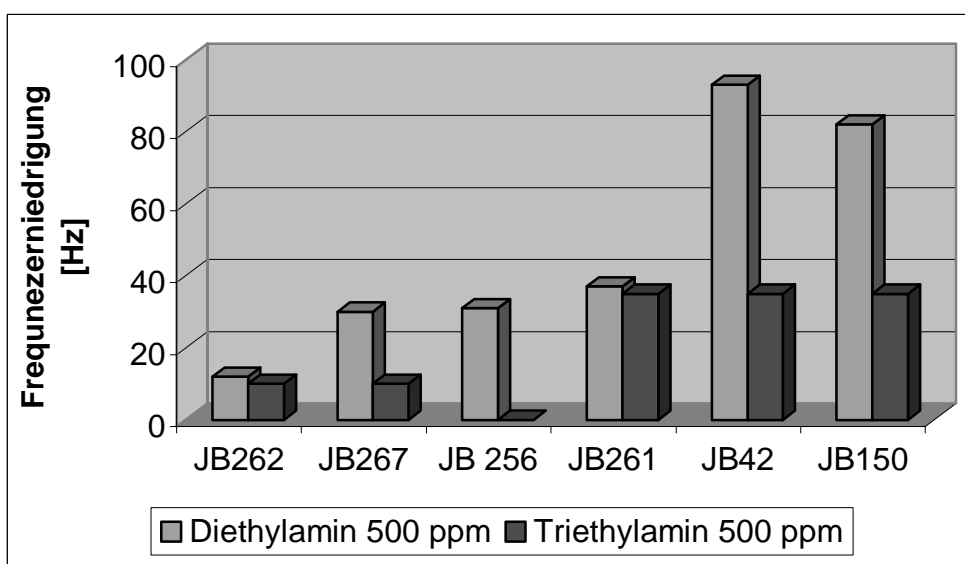


Abbildung 57: Sensorantworten auf aliphatische Amine

Substanz JB 261 zeigt sogar beide Analyten mit derselben Sensitivität an. Eine ähnliche Tendenz lässt sich beim Vergleich der aromatischen Homologe feststellen.

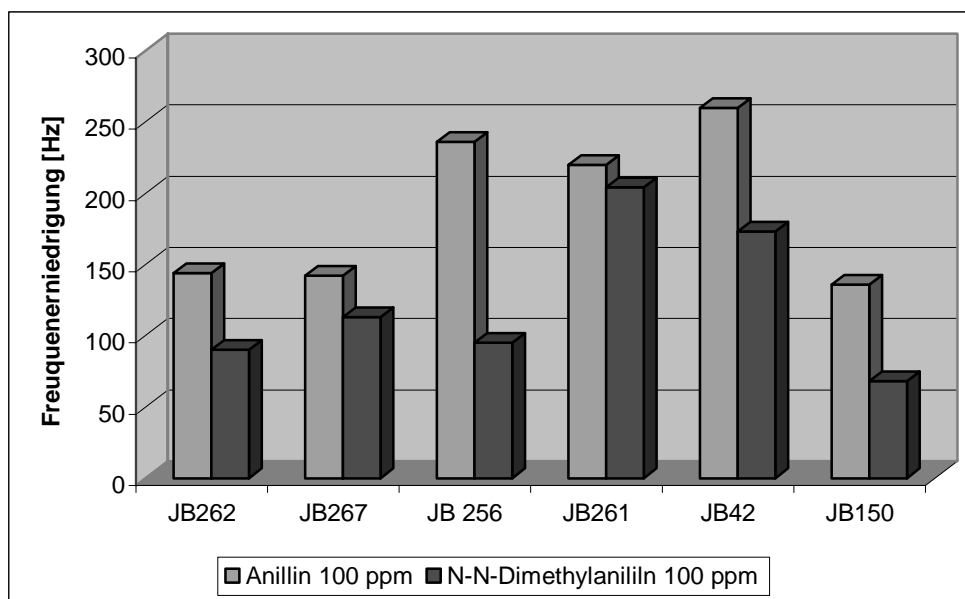


Abbildung 58: Sensorantworten auf aromatische Amine

Auch hier fällt der Rückgang der Signalintensität im Vergleich zu den bisher untersuchten Calixarenen bei den höher substituierten Aminen deutlich geringer aus. Einen erheblichen Unterschied ist bei obiger Messung zwischen Substanz JB 42 und JB 150 zu verzeichnen. Beide Wirtsubstanzen unterscheiden sich lediglich durch den Calixaren-verbrückenden „Kern“. Während die beiden Calixarene bei JB 42 durch zwei Ethylgruppen (Diäthylen) zusammengehalten werden, besitzt JB 150 an eben dieser Stelle zwei Phenylgruppen. Hier scheint der sp-hybridisierte Kern des Wirtes besser mit dem aromatischen Grundgerüst der beiden Analyten zu wechselwirken.

Dieser Trend setzt sich auch bei der Vermessung der restlichen aromatischen Analyten fort. Der stärkste Unterschied ist erstaunlicherweise bei den elektronenarmen Aromaten Nitrotoluen und Nitrobenzol zu verzeichnen. Die bei JB 150 zusätzlich vorhandenen zwei Aromaten scheinen hier nicht ausschlaggebend für eine erhöhte Wechselwirkung der beiden π -Systeme zu sein. Eine Erklärung könnte die geringere Gesamtlänge der Diäthylen-Einheit im Unterschied zu den beiden Phenylringen sein. Dies führt zu einer „kompakteren“ Gesamtstruktur des Calixarenes, sodass die dadurch entstandene kleinere Kavität für die vermehrte Einlagerung von Vorteil sein könnte.

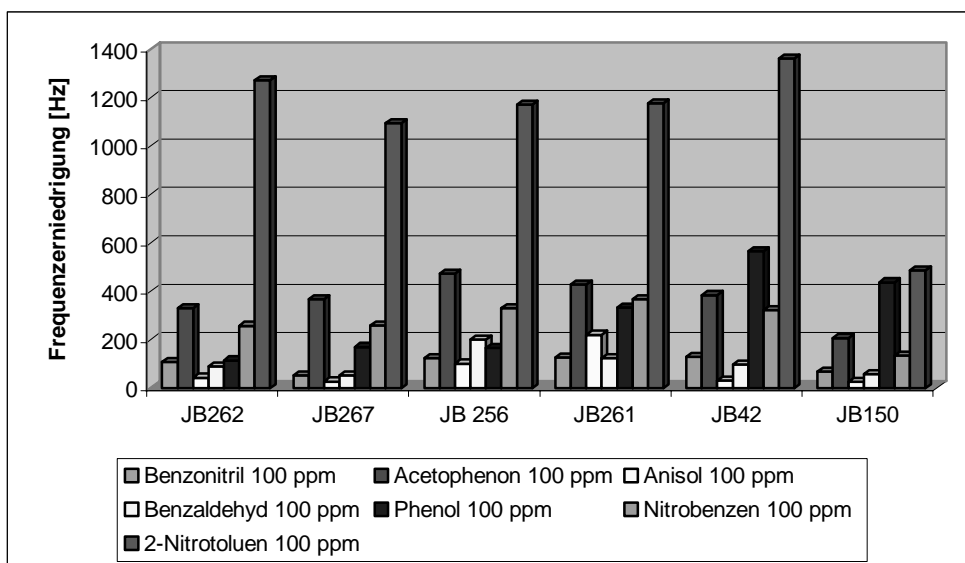


Abbildung 59: Sensorantworten auf Aromaten

Das gleiche Ergebnis wird bei der Messung von 3 bzw. 4-Nitrotoluen beobachtet.

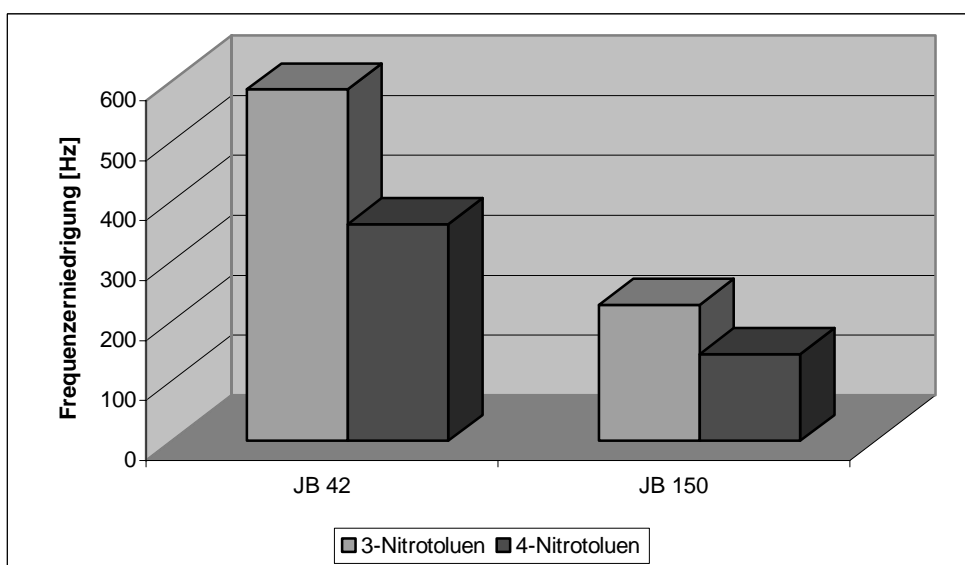


Abbildung 60: Sensorantworten auf 3- und 4-Nitrotoluene

4.5. Polyphenylene Dendrimere

Polyphenylen Dendrimere [67] sind monodisperse Makromoleküle, die aufgrund ihres starren Grundgerüsts stabile Hohlräume im Inneren bilden. Diese Eigenschaft unterscheidet sie von Dendrimeren, die aus flexiblen, aliphatischen Gruppen bestehen. Polyphenylene Dendrimere werden über eine Kaskade von Diels-Alder-Cycloadditionen synthetisiert, die, ausgehend von substituierten Kernbausteinen verschiedener Strukturmotive, zu sehr verschiedenen dreidimensionalen Dendrimerarchitekturen führen.

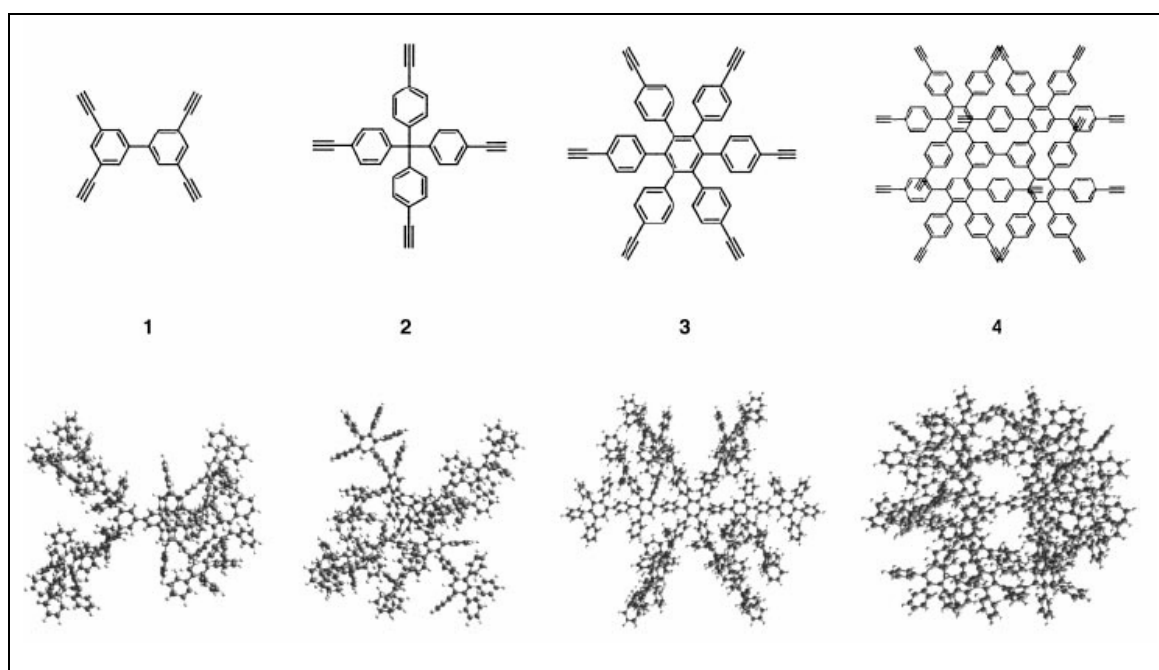


Abbildung 61: Beispiele für Kernbausteine und daraus resultierende Dendrimere [68]

Der Aufbau von polyphenylenen Dendrimeren bedient sich, analog zu den ersten Schritten in der Dendrimerchemie, der repetitiven Synthese. Hier wird, wie in Abbildung 62 dargestellt, ausgehend vom Kernbaustein p-Tetraethynyltetraphenylmethan das Dendrimer schrittweise aufgebaut. Der Kernbaustein wird hier mit dem Dien 1 (für Struktur siehe Abbildung 63) in einer Diels-Alder-Reaktion umgesetzt. Im nächsten Syntheseschritt wird die Silylgruppe an der nun äußeren Peripherie des Dendrimers zur freien Ethinylverbindung und damit zum Dienophil desilyliert. Diese kann dann in den weiteren Syntheseschritten als Ausgangsmaterial für die nächste Diels-Alder-Reaktion verwendet werden.

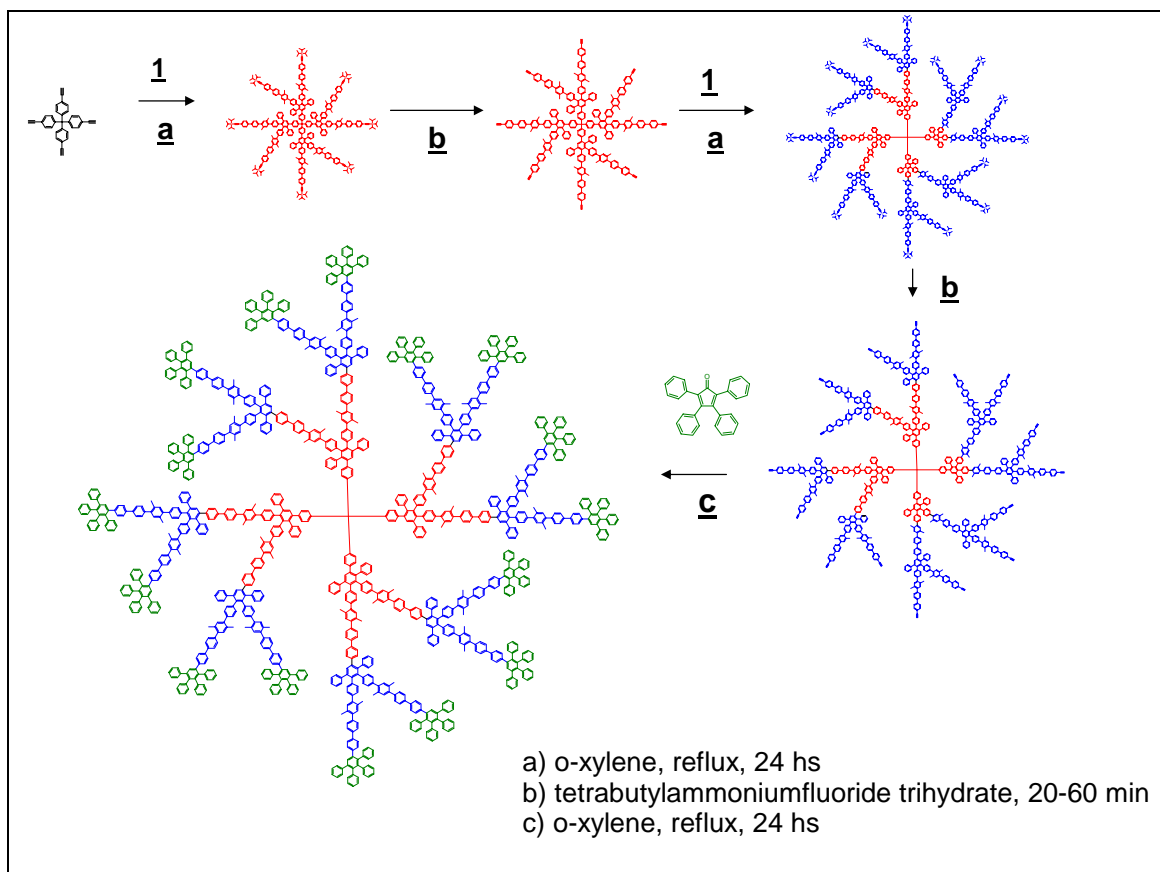


Abbildung 62: Repetitive Synthese am Beispiel der polyphenylenen Dendrimere

Die strukturelle Vielfalt der polyphenylenen Dendrimere lässt sich, wie in Abbildung 62 angedeutet, durch die Wahl der verwendeten Dienophile/Diene erreichen.

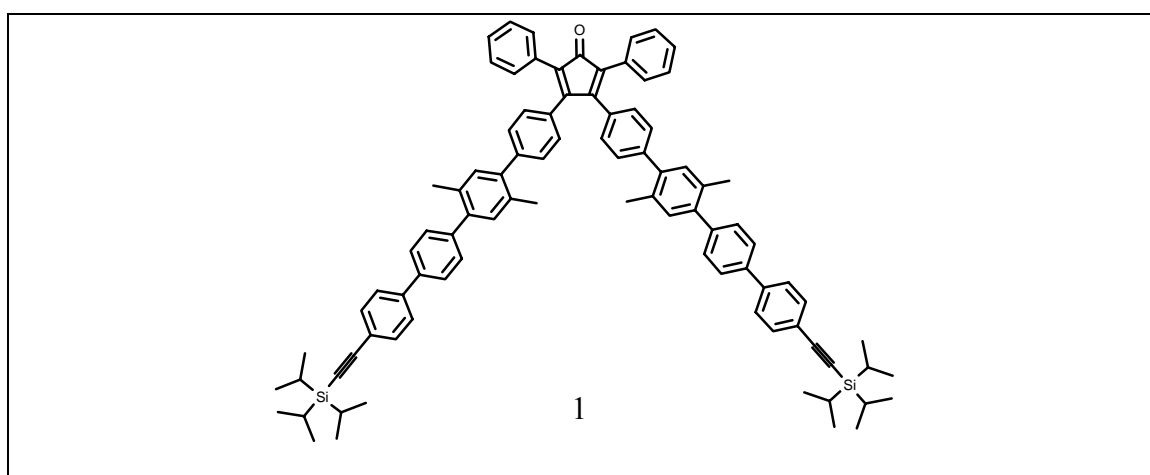


Abbildung 63: Synthesebaustein zum Aufbau der polyphenylenen Dendrimere

Es können auch gezielt Funktionalitäten im „Inneren“ eines polyphenylenen Dendrimers aufgebaut werden, wie in Abbildung 64 gezeigt ist. Hierzu wird der Synthesebaustein, wie er auch in Abbildung 63 zu sehen ist, in modifizierter, sprich funktionalisierter Form eingesetzt.

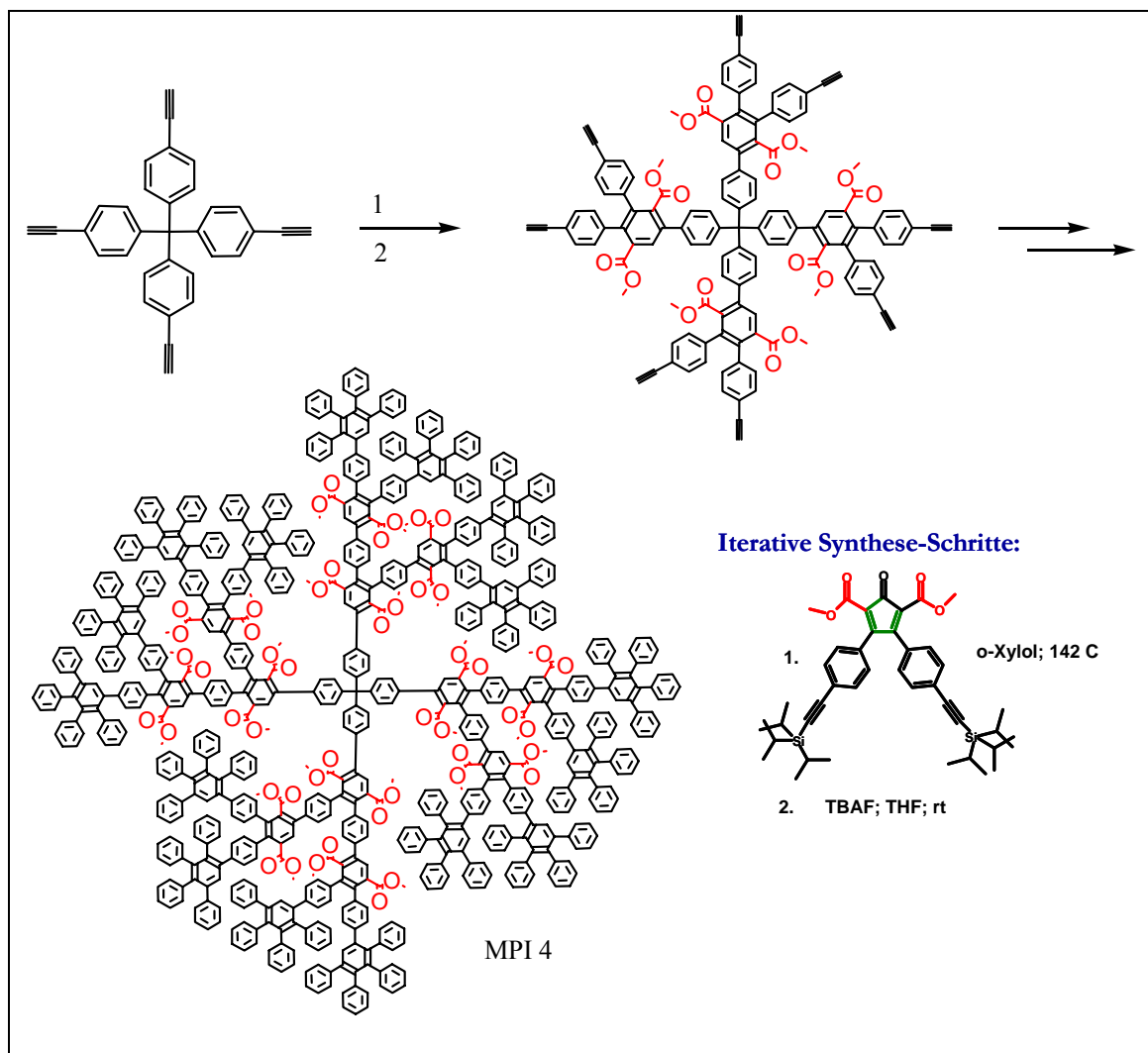


Abbildung 64: Funktionalisierte polyphenylene Dendrimer.

Die Synthese solcher Dendrimere gelingt mit einer großen Reinheit, wie das Massenspektrum zu MPI 4 in Abbildung 65 zeigt.

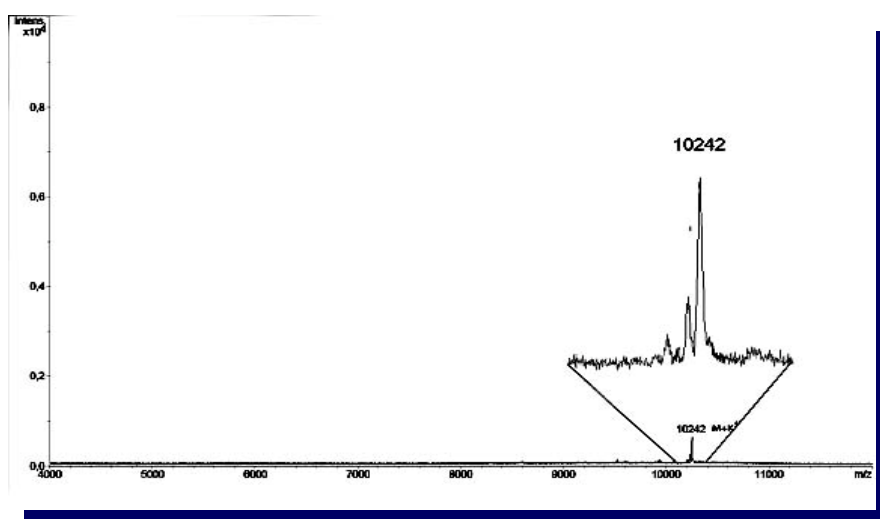


Abbildung 65: Massenspektrum von MPI 4

4.5.1. Verwendete polyphenylene Dendrimere

Die verwendeten polyphenylenen Dendrimere lassen sich aufgrund ihrer Strukturähnlichkeit sehr gut miteinander vergleichen. So unterscheiden sich die Substanzen MPI4, MPI5 und MPI 6 lediglich durch ihre Substitution im inneren Kern des Dendrimers.

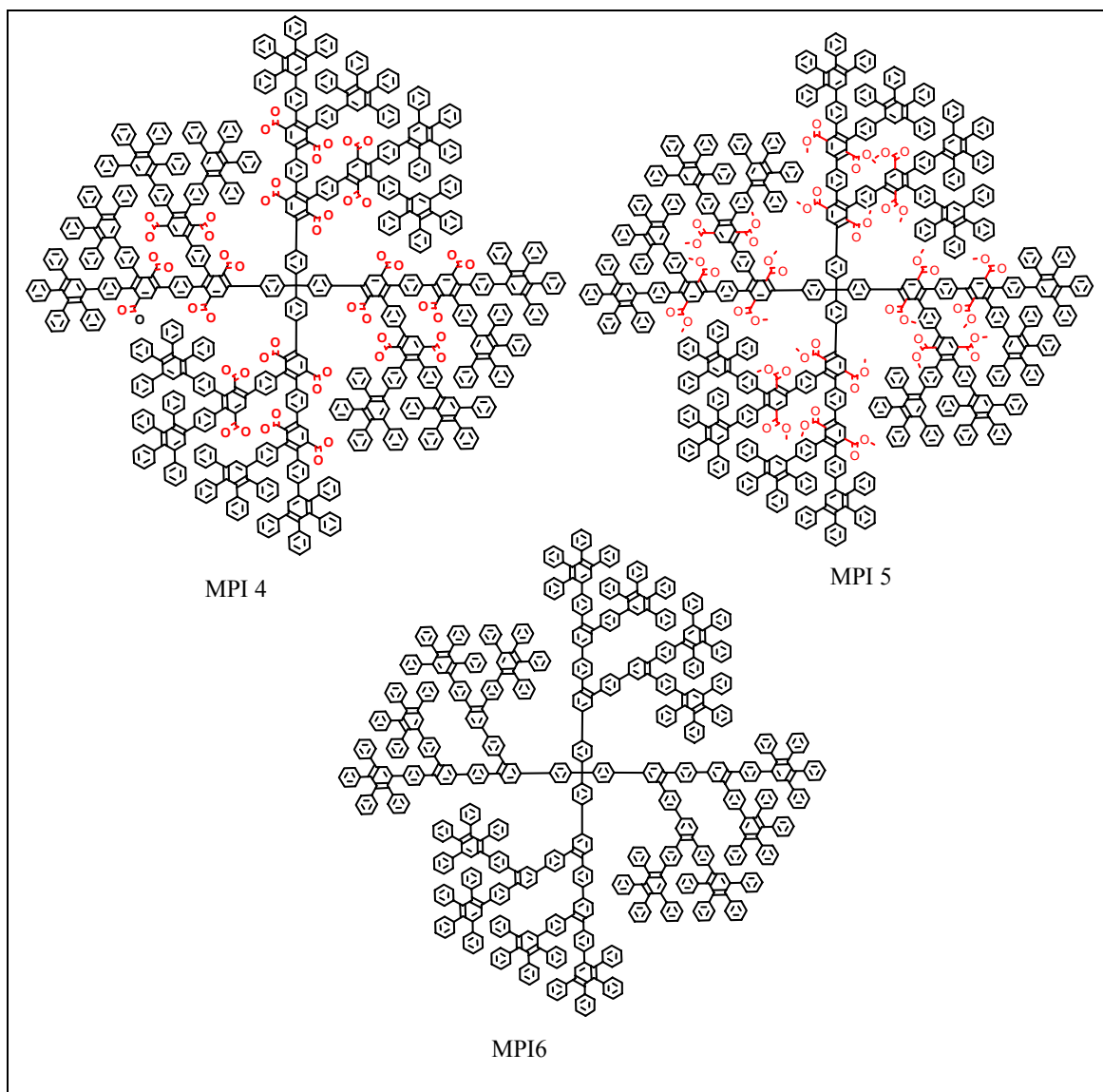


Abbildung 66: Untersuchte polyphenylene Dendrimere.

Während MPI 4 im Dendrimer-Kern mit Säuregruppen substituiert ist, ist MPI5 das veresterte Pendant und MPI6 die decarboxilierte Form desselben.

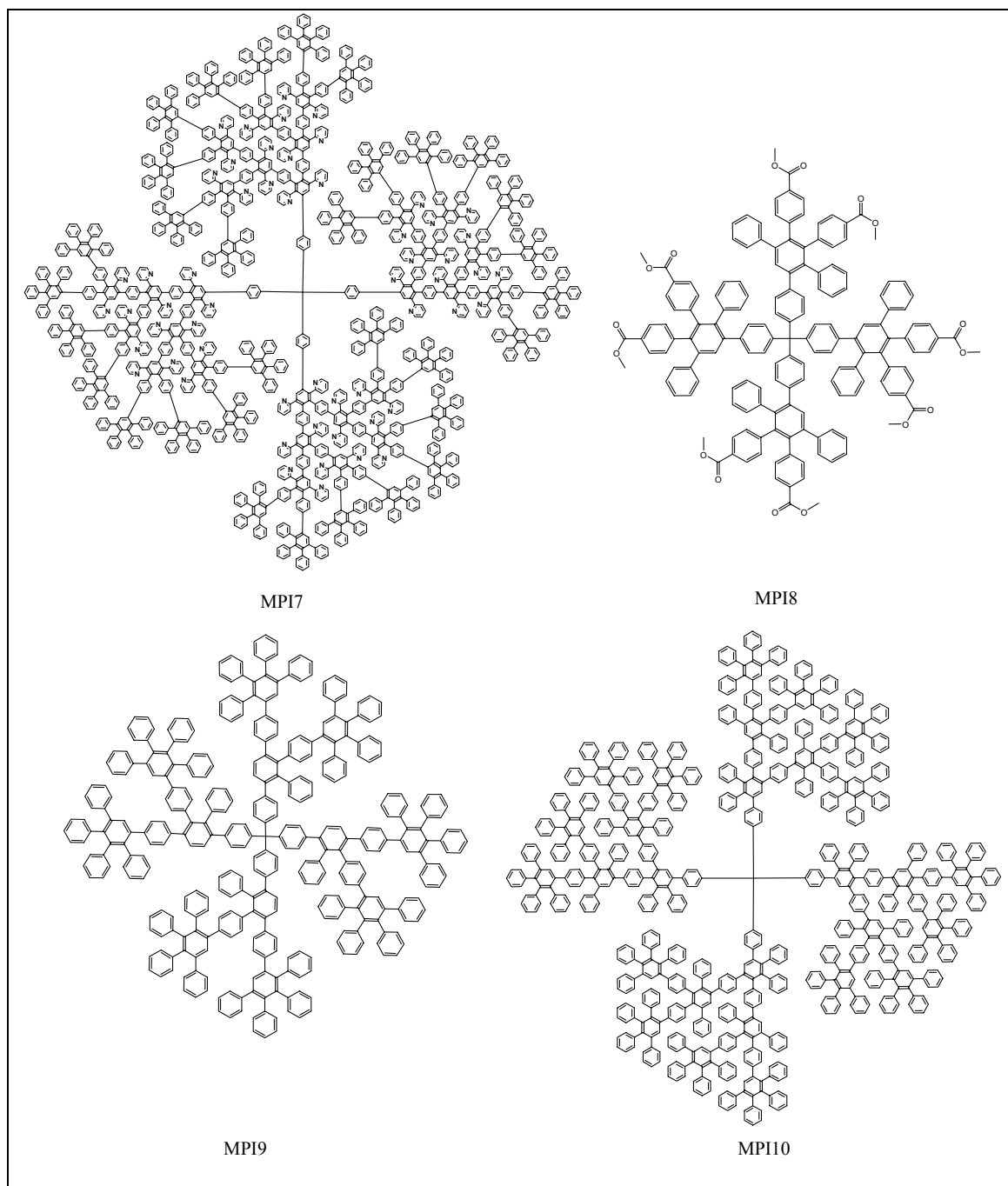


Abbildung 67: Untersuchte polyphenylene Dendrimere.

Bei Wirtsubstanz MPI7 hingegen tragen Pyridine im Inneren zum Aufbau des Dendrimers bei, während bei MPI8 der Einfluss der Substitution an der äußeren Peripherie, auch im Vergleich zum unsubstituierten MPI9, studiert werden kann. MPI10 ist eines der „voluminösesten“ Dendrimere (molares Gewicht >11000), das ausschließlich aus Kohlenstoff besteht.

4.5.2. Screeningergebnisse der polyphenylenen Dendrimere

Wie schon die ersten Untersuchungen von Schlupp [68] gezeigt haben, eignen sich die polyphenylenen Dendrimere besonders gut als sensoraktive Substanzen zur Anreicherung diverser Analyten (z.B. VOC'S) auf einem Schwingquarz. Wie die Messungen mit den in Abbildung 68 dargestellten funktionalisierten Aliphaten verdeutlichen, können durchaus auch „leichte“ Gäste mit guter Sensitivität und auch Selektivität nachgewiesen werden.

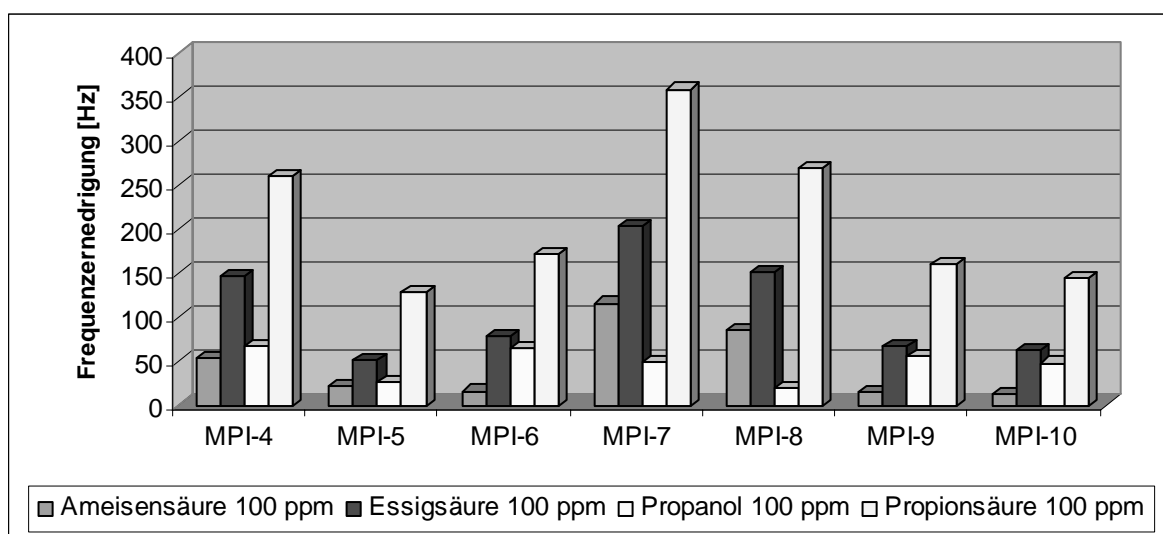
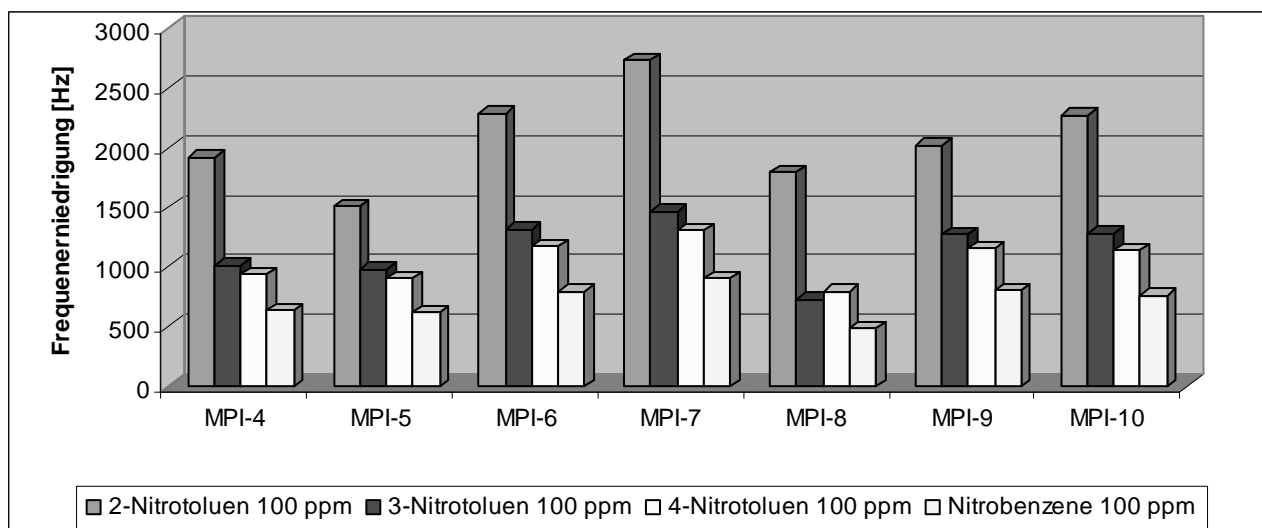


Abbildung 68: Sensorantworten auf funktionalisierte Aliphaten.

Auf den ersten Blick ist zu sehen, dass alle Sensormaterialien nur mäßig auf Propanol reagieren. Innerhalb der vermessenen Säuren wird immer Propionsäure am sensitivsten erfasst. Interessant gestaltet sich der Vergleich zwischen MPI-4 bis MPI-6. Während die Carboxyl-Substitution von MPI-4 im Dendrimerkern für eine erhöhte Signalstärke sorgt, führt die veresterte Form zu den schwächsten Signalen in dieser Reihe. Der durchweg einlagerungsstärkste Wirt ist MPI-7, dessen Dendrimerkern aus Pyridinen aufgebaut ist. Der Einfluss einer Substitution an der äußeren Peripherie scheint ebenfalls von Bedeutung zu sein. Dies zeigt der Vergleich von MPI-8 mit MPI-9. Der Ethylester an der äußeren Peripherie erweist sich beim Nachweis der Säuren als günstiger Partner einer Wasserstoffbrückenbindung.

Dieser Trend setzt sich auch bei Messungen mit Aromaten fort, allerdings diesmal mit nachteiligem Ergebnis für MPI8.



Bei den aromatischen Analyten scheint der Ethylester an der äusseren Peripherie von MPI-8 im Unterschied zu MPI-9 eher hinderlich für einen Wechselwirkung zu sein. Dies deutet darauf hin, dass die voluminöseren Aromaten eher in den Kavitäten des Dendrimers (siehe auch Abbildung 25) in Form einer π - π -Wechselwirkung mit den, in den Innenzellen vorhandenen, phenylenen Einheiten interagieren. Lediglich der Aromat Phenol wird hier von MPI-8 stärker eingelagert. Bei den Wirten MPI 4-6 zeigt sich das interessante Einlagerungsspektrum dieser in den Innenzellen substituierten Dendrimere. Während die eher elektronenarmen Aromaten, wie Benzonitril oder Acetophenon, besser mit dem unsubstituierten Dendrimer MPI-6 reagieren, lässt die stärkere Sensorantwort von Phenol auf MPI-4 und MPI-5 auf eine zusätzliche Wasserstoffbrückenbindung im Inneren des Dendrimers schliessen. Den bei weitem stärksten Nachweis in dieser Reihe zeigt MPI-7 auf Phenol. Hier führt vermutlich die schwache Basizität der Pyridine im Dendrimerinneren und die schwache Acidität der Phenole zu einem besonders empfindlichen Nachweis. Bei den elektronenärmsten vermessenen Aromaten, den Nitroaromaten, konnten die polyphenylenen Dendrimere die unterschiedlichen Stellungen der Nitrogruppe (*ortho-metha-para*) zur Methyleinheit des substituierten Toluens anzeigen (Abbildung 70).

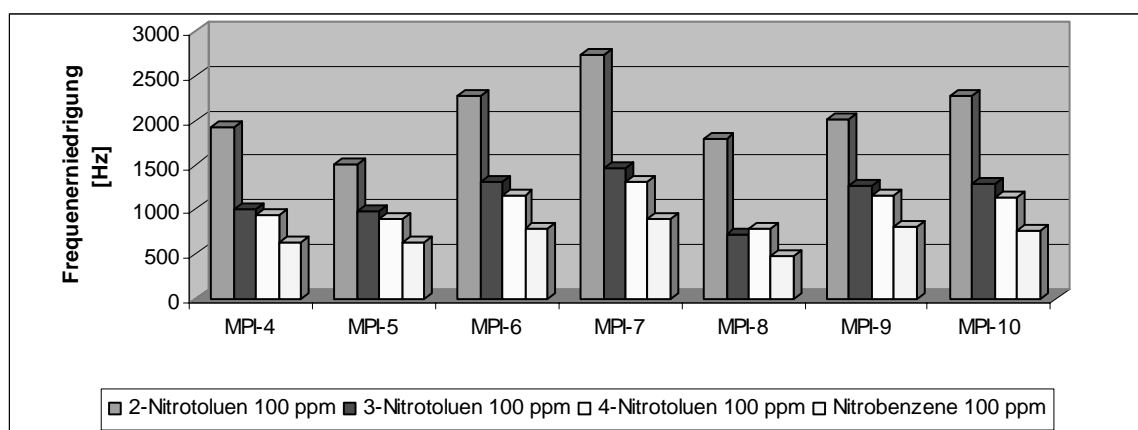


Abbildung 70: Sensorantworten auf Nitroaromaten.

Wie Abbildung 70 verdeutlicht, werden die Nitroaromaten nicht nur sehr sensitiv (bis zu 2600Hz bei 100ppm 2-Nitrotoluen), sondern auch innerhalb der Reihe mit einer guten Selektivität nachgewiesen. Der ortho-substituierte Nitroaromat wird bei weitem am sensitivsten in dieser Reihe nachgewiesen. Der Unterschied in der Frequenzerniedrigung bei Beaufschlagung mit 3 bzw 4-Nitrotoluol liegt im Mittel bei lediglich ~10% zu Gunsten der metha-Stellung des Nitroaromaten. Nitrobenzol wird durchweg am schlechtesten nachgewiesen.

Während bei den aliphatischen Säuren als Analyte die in den Innenzellen substituierten Dendrimere (MPI4-5) der unsubstituierten Variante (MPI-6) überlegen waren, zeigt das vollkommen phenylene Dendrimer bei den Aromaten eine erhöhte Sensitivität. Selbiges gilt auch, wie bereits angedeutet, für die an der äusseren Peripherie substituierte Substanz MPI-8 im Vergleich zur unsubstituierten Variante MPI-9. Während der Etyhlester in MPI-8 bei der Vermessung der aliphatischen Säuren als potentieller Akzeptor in einer Wasserstoffbrückenbindung interagierte, zeigen die elektronenarmen Nitroaromaten hier eine erhöhte Wechselwirkung zur unsubstituierten Variante MPI-9.

Eine für Nitroaromaten ähnliche Sensitivität konnte bei Untersuchung mit unterschiedlich Substituierten aromatischen Aminen jedoch nicht verzeichnet werden. Während z.B. die in Kapitel 4.3 behandelten dendronisierten Polymere vor allem beim Vergleich von N-Methylanillin mit N,N-Dimethylanillin einen deutlichen Rückgang in der Signalintensität zeigten, werden die aromatischen Amine von den polyphenylenen Dendrimern nahezu gleich empfindlich nachgewiesen (Abbildung 71). Bei der in

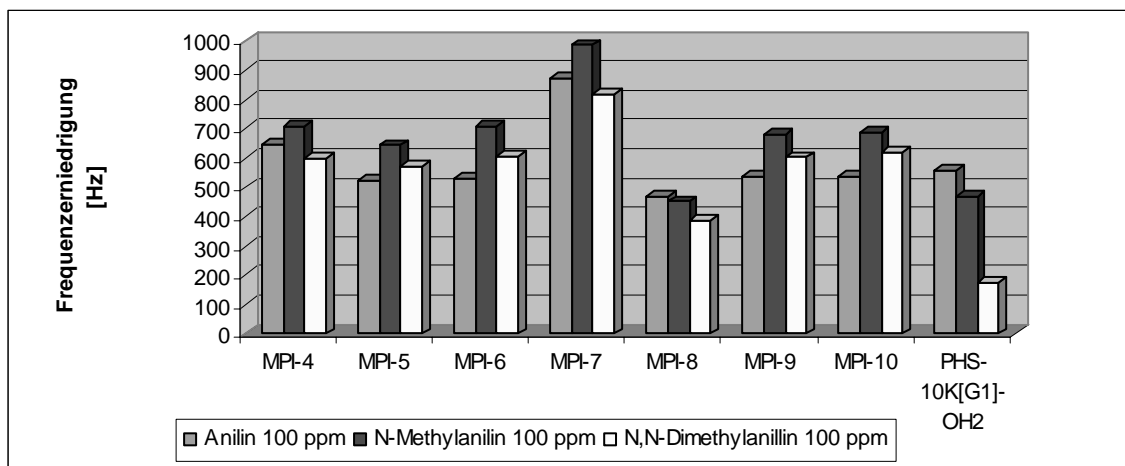


Abbildung 71: Sensorantworten auf aromatische Amine.

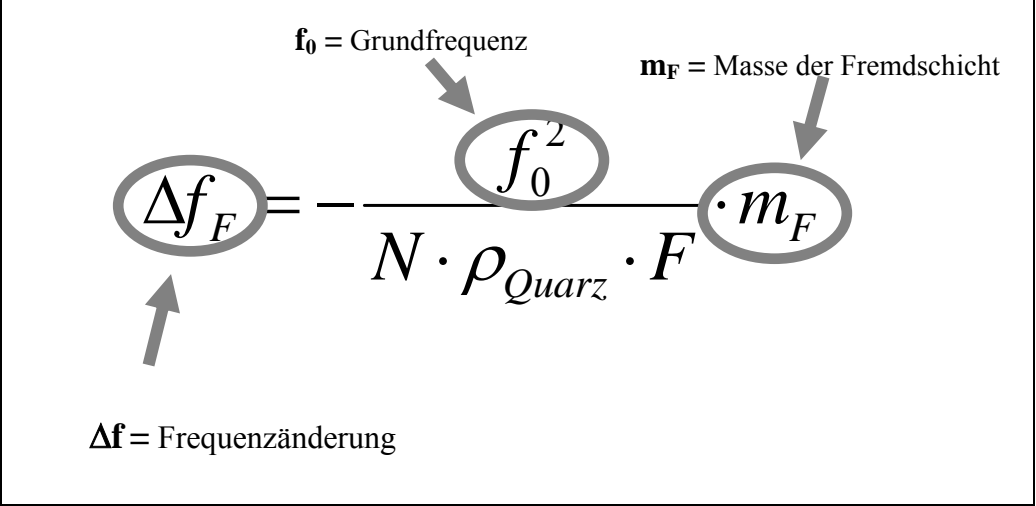
Abbildung 71 zusätzlich gezeigten Substanz PHS-[10KG1]-OH₂ handelt es sich um eben ein solches dendronisiertes Polymer.

Zwar zeigen die polyphenylenen Dendrimere, allen voran MPI-7, im Mittel den sensitiveren Nachweis, jedoch erweisen sie sich in dieser Reihe als wenig selektiv. Besonders beim Vergleich von N-Methylanilin mit N,N-Dimethylanilin zeigt Substanz PHS-10K[G1]-OH₂ einen starken Rückgang der Frequenzerniedrigung. Die beiden Methylgruppen des tertiären Amins erschweren hier eine potentielle Wasserstoffbrückenbindung zum hydroxyl substituierten Polymer und das Signal verringert sich um mehr als die Hälfte. Bei den polyphenylenen Dendrimern hingegen, substituiert wie unsubstituiert, scheinen die beobachteten Einlagerungen vor allem von dem aromatischen Charakter der Analyten geprägt zu sein. Das schwächste Signal innerhalb der polyphenylenen Dendrimere zeigt hier MPI-8. Abermals scheint die Substitution an der äußersten Peripherie in Form des Ethylesters zur Detektion von Aromaten, im Vergleich zur unsubstituierten Variante, hinderlich zu sein. Da der Ethylester in einer Wasserstoffbrückenbindung nur als Akzeptor und die aromatischen Amine aufgrund ihrer Basizität nicht als Donator fungieren, stoßen sich beide Funktionalitäten ab, und weniger Analyten können in den Innenzellen des Dendrimers mit dem aromatischen Grundgerüst reagieren. Der Vergleich der beiden Dendrimere MPI-8 und MPI-9 zeigt hier auf eindrucksvolle Art und Weise, wie auf molekularer Ebene, aufgrund eines „chemischen Tunings“, unterschiedliche Eigenschaften von Materialien beeinflusst werden können.

5. Hochfrequente Schwingquarze

5.1. Allgemeines

Wie die bereits in Kapitel 3.4.3 vorgestellte Sauerbrey-Beziehung belegt, arbeitet ein Schwingquarz umso empfindlicher, je höher die Resonanzfrequenz der erregten Schwingung ist.



The diagram shows the Sauerbrey equation: $\Delta f_F = - \frac{f_0^2}{N \cdot \rho_{Quarz} \cdot F} \cdot m_F$. Annotations include: f_0 = Grundfrequenz (pointing to f_0^2), m_F = Masse der Fremdschicht (pointing to m_F), and Δf = Frequenzänderung (pointing to Δf_F). The terms f_0^2 , m_F , and Δf_F are circled.

Formel 8: Frequenzabhängigkeit der Massenwägung.

Wie Formel 8 zeigt, hängt die Massenwägeempfindlichkeit eines Schwingquarzes quadratisch von der Resonanzfrequenz ab. Da aber die erregte Grundfrequenz umgekehrt proportional von der Dicke der schwingenden Quarzscheibe abhängt, werden die Quarzscheiben mit höherer Frequenz sehr schnell fragil.

Diesen Nachteil umgehen die in Kapitel 3.4.4 bereits beschriebenen HFF-Quarze.

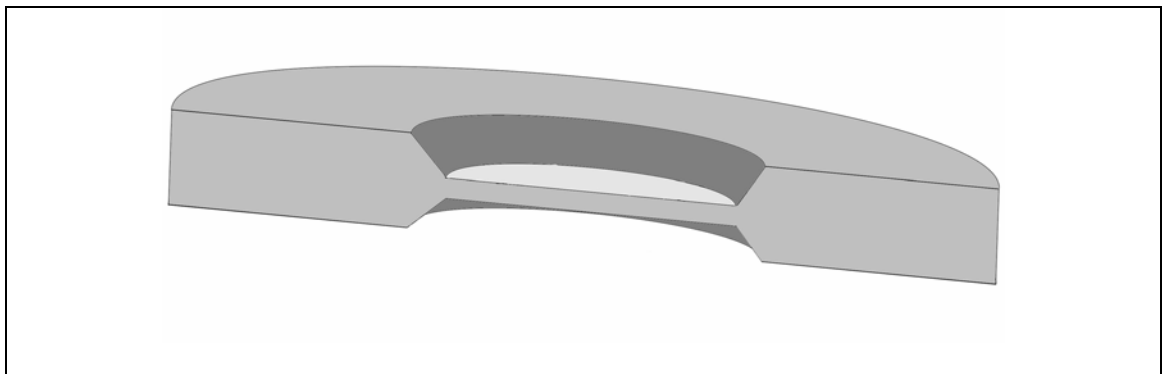


Abbildung 72: Querschnitt eines HFF-Quarzes.

In Abbildung 72 wird veranschaulicht, dass ein solcher Quarz lediglich in der Mitte durch Ätzen gleichmäßig verdünnt wird. Um diesen Bereich herum verbleibt die Quarzscheibe ringförmig in der ursprünglichen Dicke. So wird der gesamte Quarz gegen mechanische Belastungen stabilisiert. Der dünnere Bereich wird mit dem Elektrodenmaterial belegt und kann mit Hilfe einer Oszillatorschaltung zum Schwingen angeregt werden. Da sich die erzeugte Welle nicht über den kontaktierten Bereich hinaus ausbreitet, entspricht die Frequenz der des dünnen Bereichs der Quarzscheibe. Dieses Herstellungsverfahren trägt den Namen „Inverted Mesa Technology“.

Abbildung 73 zeigt eine Tiefenprofilmessung einer solch dünn geätzten Scheibe und verdeutlicht den nahezu perfekten Übergang der äusseren dickeren Schicht zum inneren dünneren Bereich. Die Aufnahme wurde mit einem Weisslicht-Konfokal-Mikroskop der Firma Nano-Focus aufgenommen.

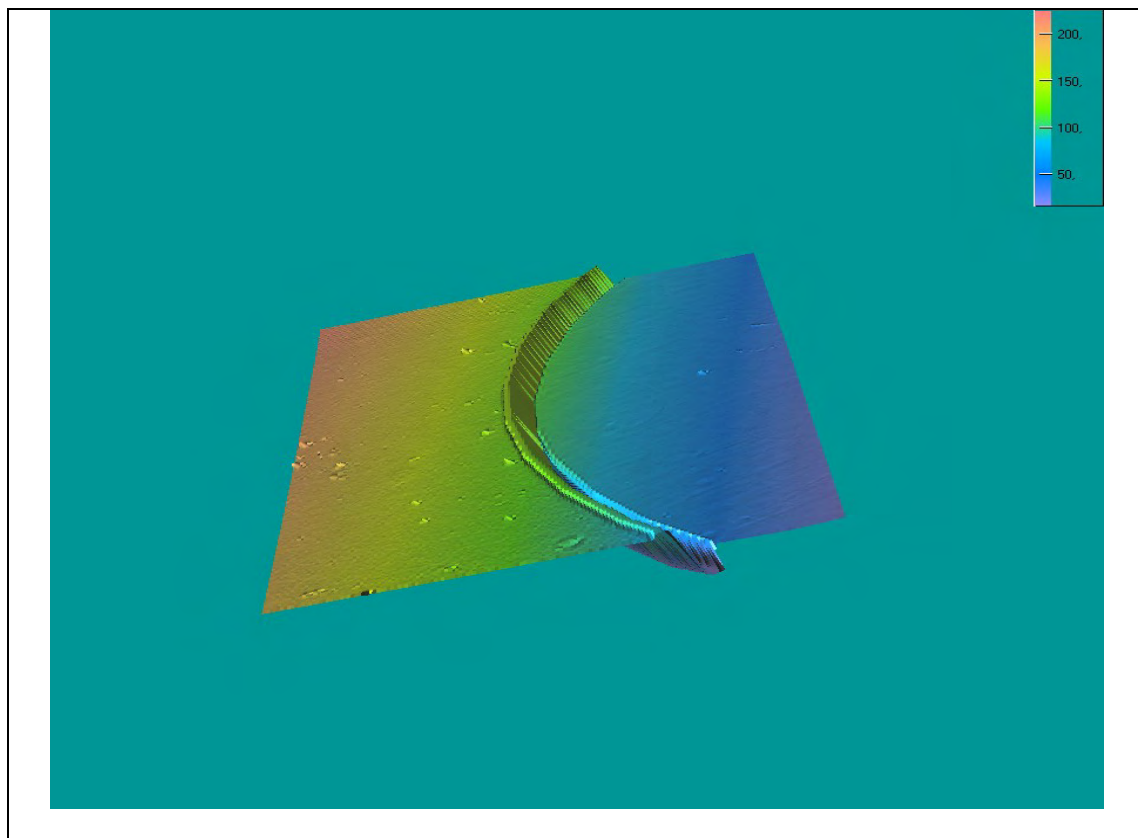


Abbildung 73: Ausschnittweise Profilmessung des dünn geätzten Quarzscheibe
(Einheit in μm)

Auf diese Art und Weise können AT-Schnitt-Quarze von ca. 50 – 200 MHz Schwingfrequenz erzeugt werden.

Wie erste beispielhafte Messungen zeigen, kann mit den so verwendeten HFF-Quarzen eine deutliche Sensitivitätssteigerung erzielt werden.

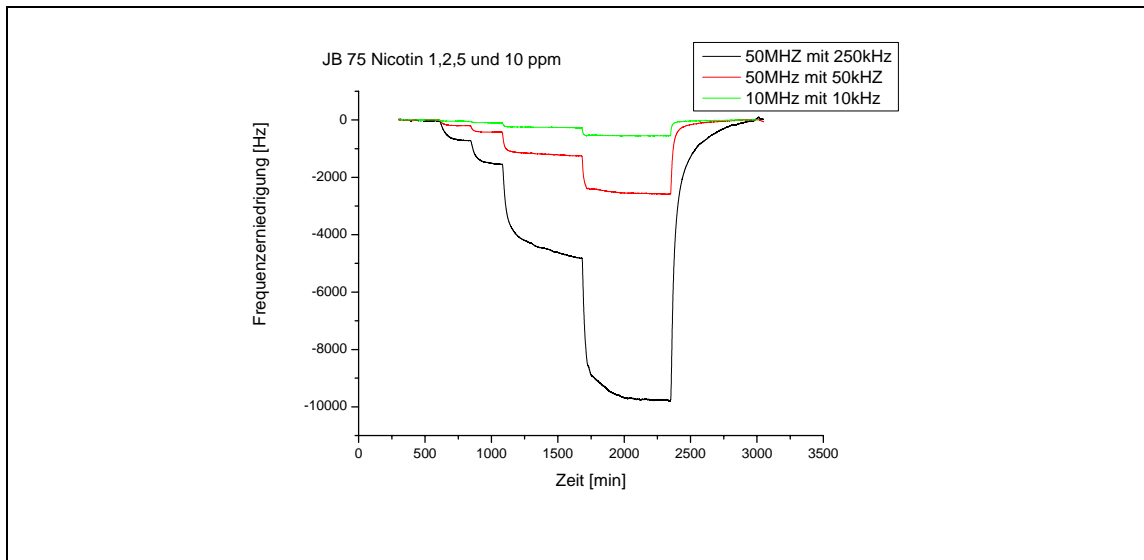


Abbildung 74: Sensorantworten bei 50 MHz und 10 MHz im Vergleich.

Abbildung 74 zeigt am Beispiel unterschiedlicher Konzentrationen von Nicotin das enorme Potential der verwendeten HFF-Quarze. Als sensoraktives Material wurde hier das Calixaren JB 75 verwendet. Der grün eingefärbte Frequenzgang zeigt hier den herkömmlichen Empfindlichkeitsverlauf eines 10 MHz Quarzes mit einer 10kHz Beschichtung. Der rote Frequenzgang zeigt die Sensorantwort eines 50 MHz Quarzes mit einer 50 kHz Beschichtung und der schwarze Frequenzverlauf eines 50 MHz Schwingquarzes mit einer 250 kHz Beschichtung. Es ist zu beachten, dass nicht beliebig viel Material auf die Oberfläche eines solchen Schwingquarzes gebracht werden kann. Laut Sauerbrey, darf die Fremdmasse auf der Oberfläche eines Quarzes die Grundfrequenz nicht mehr als 2% erniedrigen. Wird dieser Bereich überschritten, kann man, so Sauerbrey, nicht mehr von einer starren Schicht ausgehen. Die Konsequenz hieraus wäre unter Umständen eine Eigenschwingung des Beschichtungsmaterials, die auch zum völligen Zusammenbruch einer Schwingung führen kann. Eine Beschichtung eines 50 MHz Schwingquarzes mit einer Beschichtungsmenge, die 250 kHz Frequenzerniedrigung erzeugt, liegt mit gerade einmal 0,005% der Grundfrequenz weit unter diesem Bereich.

Wie im anwendungsspezifischen Teil dieser Arbeit noch näher erläutert wird, können bei Verwendung von 50 MHz oder sogar auch 200 MHz Schwingquarzen gänzlich neue Aufgaben des gravimetrischen Nachweises mit Schwingquarzwaagen in Angriff genommen werden. Während erfahrungsgemäß geringe Analytkonzentrationen von nur

wenigen ppm von Sensormaterialien auf 10 MHz Quarzen nur, wenn überhaupt, sehr schwach nachgewiesen werden konnte, kann durch die Verwendung höherfrequenter Quarze wesentlich geringere Mengen nachgewiesen werden. Dies führt zu einer Erweiterung des möglichen Einsatzspektrums der Schwingquarze. Eines dieser Einsatzgebiete ist die Detektion von Sprengstoffen. Im Rahmen einer Kooperation mit dem Wehrwissenschaftlichen Institut für Werk-, Explosiv- und Betriebsstoffe (WIWEB) der Deutschen Bundeswehr wurden zunächst die HFF-Quarze auf ihre Tauglichkeit hin geprüft, sprengstoffspezifische Substanzen in geringen Konzentrationen (am Beispiel TNT⁶: 7ppb⁷) nachzuweisen. Anschließend wurde sie auf eine mobile Messeinheit integriert, um VOC's unter realen Bedingungen dynamisch nachzuweisen. Die Arbeiten wurden im Rahmen des MoSEV-Projektes (Mobile Sensorik für Explosivstoffspezifische Verbindungen) der Deutschen Bundeswehr gefördert.

Weitergehende Untersuchungen zum Vergleich von 10 MHz und 50 MHz Quarzen zur Detektion von VOC's können unter [69] eingesehen werden.

⁶ Trinitrotoluen

⁷ ppb= parts per Billion

6. Mobile Sprengstoffsensorik mit Schwingquarzen.

6.1. Allgemeines

Die definierten Ziele dieses Forschungsvorhabens waren einerseits die prinzipielle, statische Detektion sprengstoffspezifischer Substanzen und andererseits die dynamische Quellsuche von VOC's mit Hilfe der Schwingquarzwaage als einer ‚elektronischen Nase‘. Daher waren sowohl die Identifizierung neuer, möglichst empfindlicher und selektiver sensoraktiver Beschichtungsmaterialien als auch die Möglichkeit einer dynamischen Quellsuche von VOC's mit der Schwingquarzwaage die primären Anliegen der Untersuchungen.

Im Besonderen musste daher auch geprüft werden, inwieweit die Schwingquarzwaage in der Lage ist, unter realen Bedingungen eine Geruchsquelle zu identifizieren und aufzufinden. Hierzu ist es notwendig, dass sich die Messeinheit entlang eines Konzentrationsgefälles auf die Quelle hinbewegen kann. Um dabei Umwelteinflüsse wie Wind und sonstige aerodynamischen Verwirbelungen als Störfaktoren auszuschließen, werden die Messungen zur Geruchsquellenidentifikation in einem speziell hierfür konzipierten „Standardraum“ durchgeführt.

Als potentielle Sensormaterialien zur Detektion von nitrierten Aromaten, im besondern von TNT, wurden neben einigen ausgewählten Substanzen, die bereits in den Screenings untersucht wurden, die Triphenylketale von Prof. Waldvogel vom Kekulé-Institut für organische Chemie der Universität Bonn getestet. Einige der Triphenylketale bilden in Lösung einen erstaunlich intensiven Farbkomplex mit TNT. Dieser Farbnachweis wurde allerdings bisher vor allem dazu benutzt, Koffein in Lösung nachzuweisen [70]. Da die Bindungskonstante der Triphenylketale zu Koffein stärker ist als zu TNT, kann man zumindest die Anwesenheit von Koffein durch sukzessive Entfärbung der intensiven TNT-Ketal-Farbkomplexes nachweisen (Abbildung 74). In dieser Arbeit wurden die Triphenylketale auf 50 MHz, sowie auf 200MHz Schwingquarze aufgebracht, in der Hoffnung, ähnlich Affinitäten bei Exposition von TNT in der Gasphase zu beobachten.

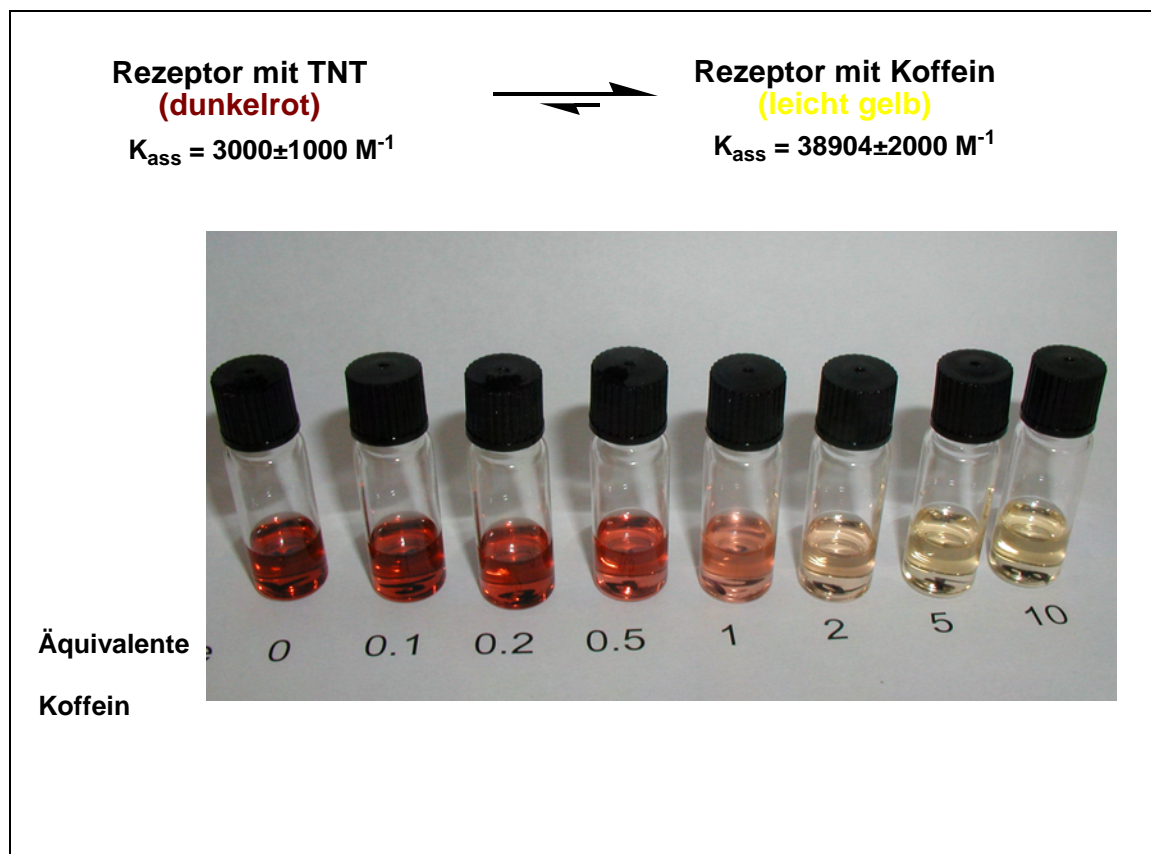


Abbildung 75: Sukzessive Entfärbung des TNT Farbkomplexes bei Zugabe von Koffein [71].

Die Strukturen zu den vermessenen Triphenylketalen sind im Anhang dargestellt. Des Weiteren wurden unterschiedliche Polyurethanderivate vermessen, die freundlicherweise von der BASF zur Verfügung gestellt wurden. Aus Gründen der vereinbarten Geheimhaltung wird in diesem Zusammenhang auf eine nähere Beschreibung der Polymerzusammensetzung hier verzichtet.

6.2. Sensorantworten auf Mononitroaromaten

Um einen ersten Eindruck der Einlagerungsfähigkeit der Triphenylketale (siehe Anhang Strukturen) zu bekommen, werden die präparierten 50 MHz Schwingquarze geringen Konzentrationen von Mononitroaromaten ausgesetzt. Abbildung 76 zeigt die Sensorantworten auf jeweils 10 ppm des jeweiligen Nitroaromaten.

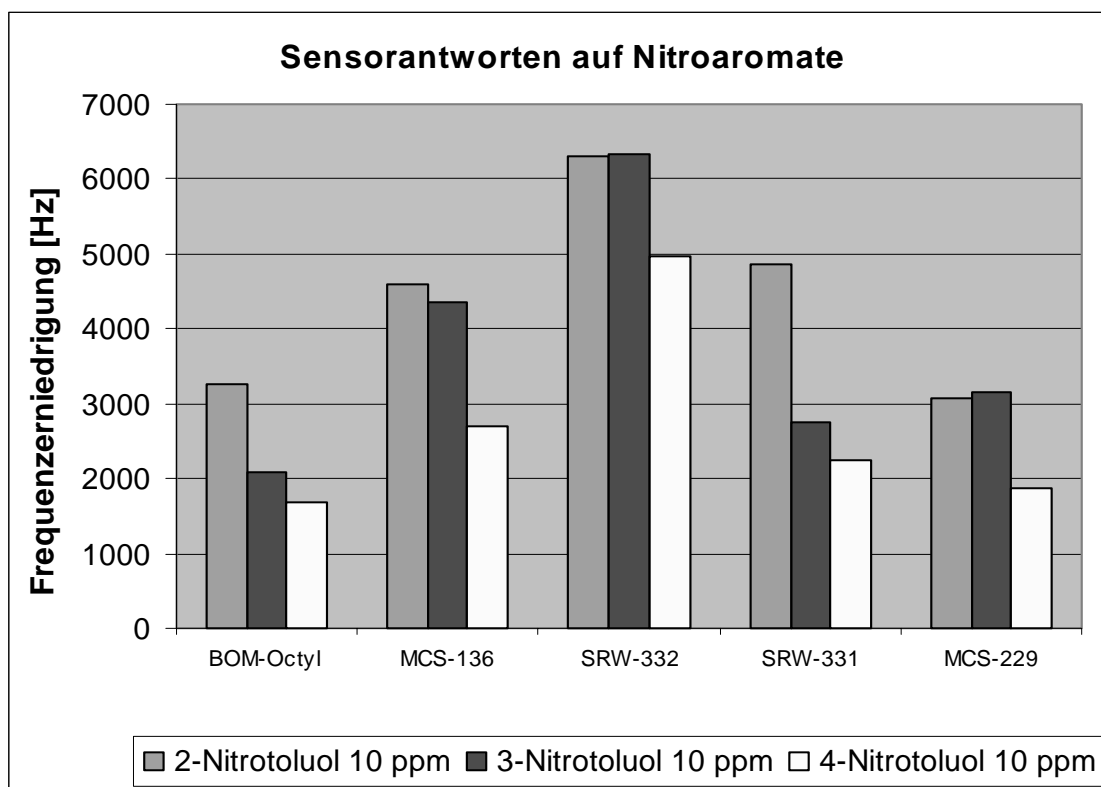


Abbildung 76: Sensoraktivität gegenüber Nitroaromaten.

In Abbildung 76 ist zu sehen, dass die ausgewählten Triphenylketale nicht nur empfindlich auf geringe Konzentrationen der untersuchten Analyten reagieren, sie weisen auch eine gewisse Selektivität bezüglich des unterschiedlichen Substitutionsmuster der Nitrogruppen am Aromaten auf. In Abbildung 77 sind die Sensorantworten der vier sensoraktiven Beschichtungen BOM-Octyl, MSC-229, MSC-136 und SRW-331 jeweils auf die höchste Sensorantwort normiert dargestellt. In dieser Darstellung ist zu sehen, dass sich das Muster von 2-Nitrotoluol deutlich von dem durch 3- bzw. 4-Nitrotoluol verursachten unterscheidet, während sich die Muster der meta- und para-substituierten Spezies sehr ähneln. Ein solches Verhalten ist allerdings nicht allzu verwunderlich, da sich die verschiedenen Analyten strukturell sehr ähneln.

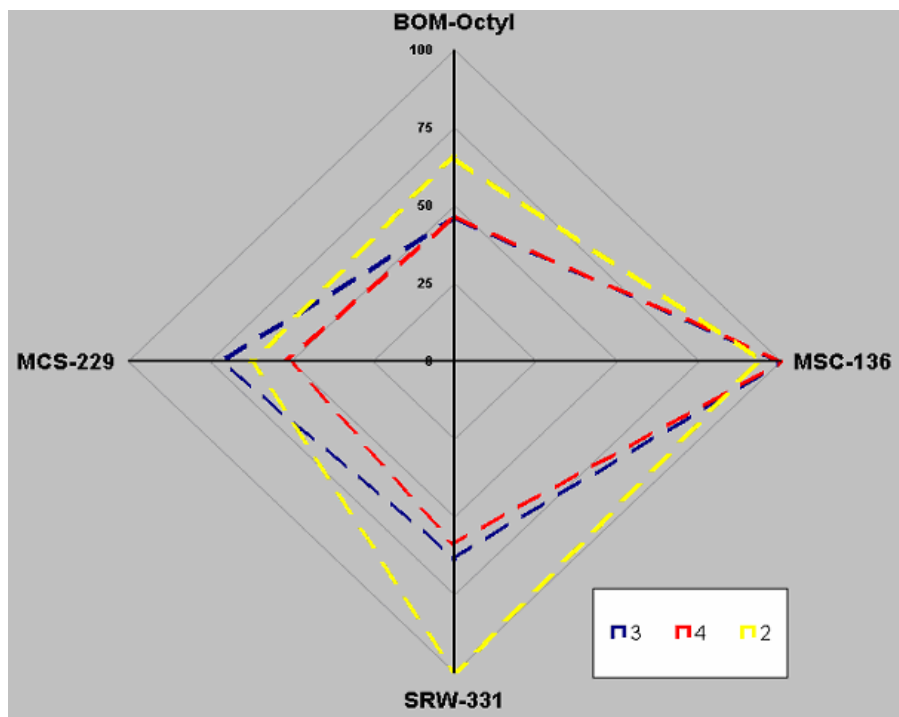


Abbildung 77: Signalmuster bei Anwesenheit der verschiedenen Nitroaromaten
(normiert)

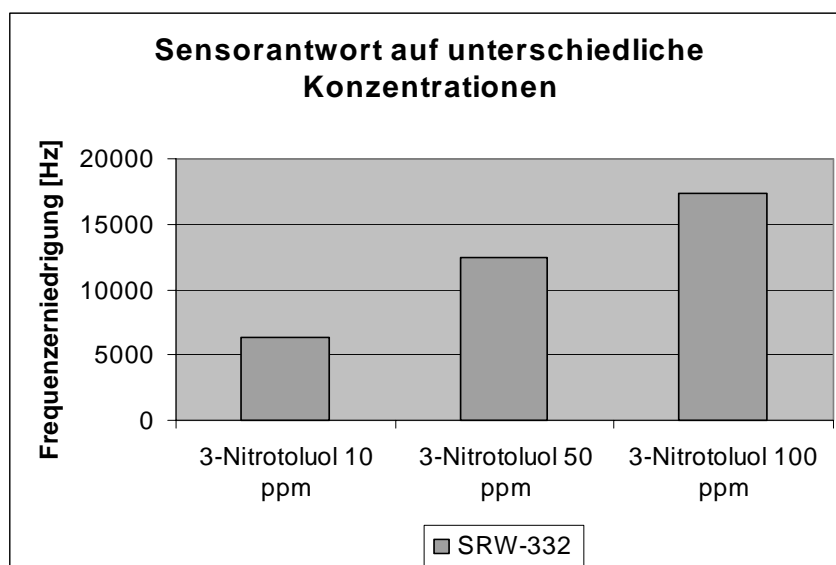


Abbildung 78: Sensorantworten auf steigende Mengen 3-Nitrotoluol.

Das konzentrationsabhängige Verhalten der Frequenzerniedrigung bei Beschichtung mit SRW-332 bei steigenden Konzentrationen von 3-Nitrotoluol ist in Abbildung 78 dargestellt. Die Steigerung des Frequenzhubes in Abhängigkeit der Analytpartialdrücke ist im untersuchten Intervall nicht streng linear, sondern flacht zu höheren Konzentrationen ab. Damit zeigt die Kennlinie den typischen Verlauf der so genannten

Langmuir-Isotherme. Diese zeigt sich häufig, wenn das System einen Sättigungszustand erreicht.

6.2.1. Detektierung von Explosivstoffen in der Gasphase

Innerhalb des Berichtszeitraumes konnte mit dem ersten gravimetrischen Nachweis von TNT auf einer 50 MHz Schwingquarzwaagen bei Raumtemperatur ein wichtiger Teilerfolg erzielt werden. Die Triphenylketale sind in der Lage, TNT bei Raumtemperatur - also bei einer ungefähren Konzentration von 7 ppb - nachzuweisen. Abbildung 79 zeigt die Frequenzerniedrigung bei Beaufschlagung mit TNT bei einer Messkammertemperatur von 30° C und 50°C.

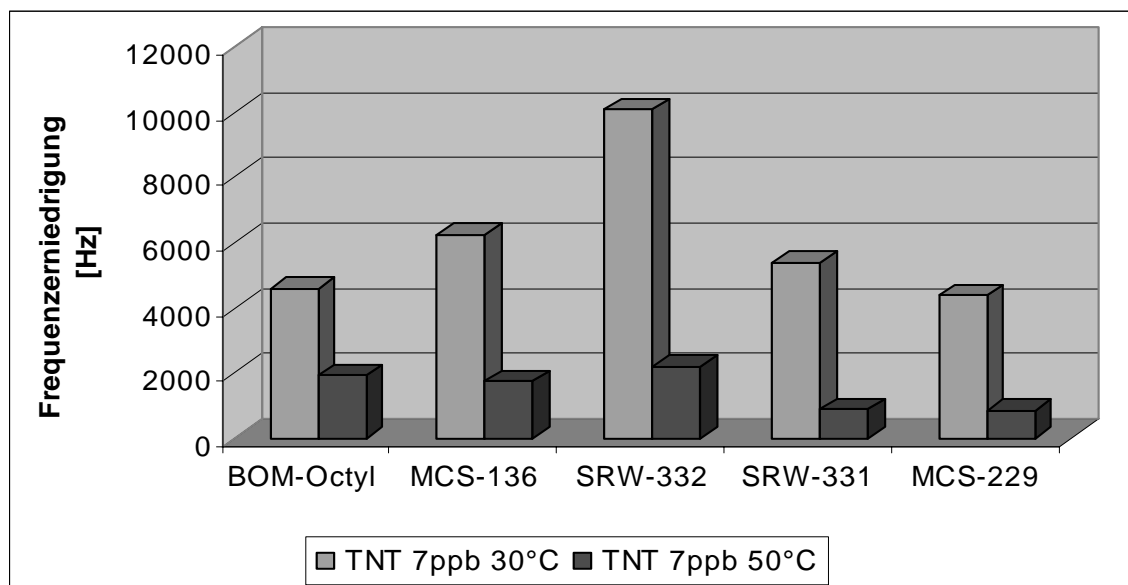


Abbildung 79: Sensorsignale auf TNT (50 MHz-Quarze)

Das Triphenylketal SRW 332 zeigt mit einer Frequenzerniedrigung von ca. 10 kHz die stärkste Einlagerung von TNT bei Raumtemperatur. Die Stärke der Anbindung von TNT an das Substrat zeigt sich allerdings auch in den extrem langen Zeiten bis zur Gleichgewichtseinstellung. Da sich die Messung bei 30°C selbst nach ca. 2 Tagen Beaufschlagung mit TNT noch nicht ganz vollständig im Gleichgewicht befand, wurde eine erneute Messung bei einer Messkammertemperatur von 50° C gestartet. Wie erwartet, vermindert sich durch die höhere Temperatur die Stärke der Einlagerung, ab die Kinetik der Einlagerung wird beschleunigt.

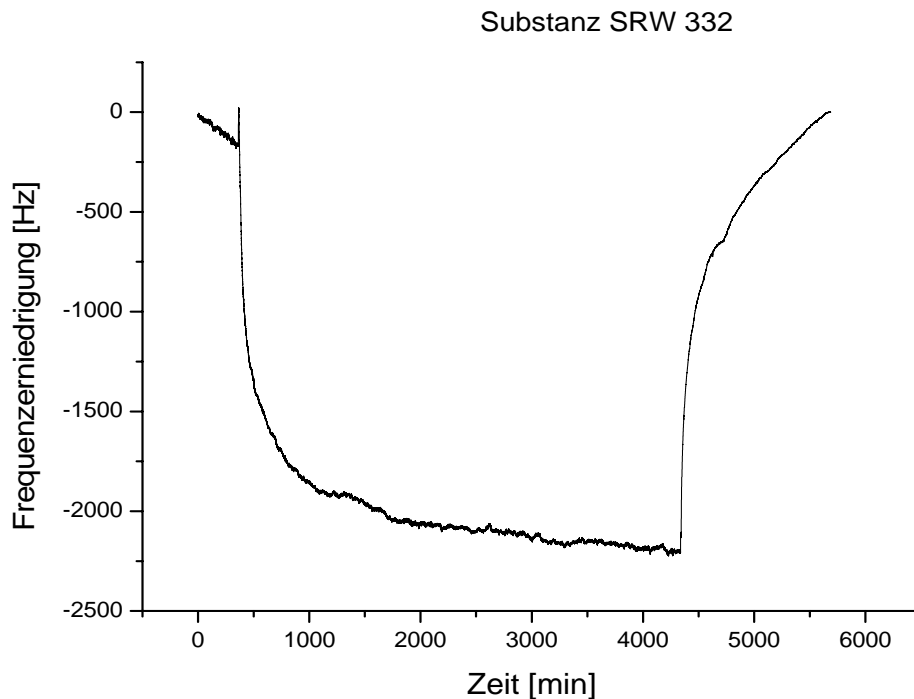


Abbildung 80: Frequenzverlauf bei Einlagerung von TNT (50° C
Kammertemperatur)

Die notwendigen und geforderten Einlagerungsgeschwindigkeiten von wenigen Minuten oder gar Sekunden können auch durch die Erhöhung der Messtemperatur bei weitem nicht erreicht werden. Im obigen Beispiel werden nämlich ca. 22 Stunden benötigt, um 90% des endgültigen Signals zu erreichen. So ist zum einen der gelungene gravimetrische Nachweis von TNT mit den Triphenylketalen sehr erfreulich, zum anderen erschwert die langsame Kinetik der Einlagerung eine praktische Anwendung.

Im Prinzip könnte die zu langsame Kinetik durch eine höhere Erwärmung der TNT-Probe noch weiter beschleunigt bzw. verbessert werden. Dieses Konzept erscheint wenig attraktiv, da es aus nachvollziehbaren Gründen nicht zu einer Annäherung an die Anforderungen bzw. realen Gegebenheiten führt. Daher kommt es für dieses Vorhaben nicht in Betracht. Als Alternative werden höher-frequente Schwingquarze mit einer Resonanzfrequenz von 200 MHz gesehen. Dieser Quarztyp erlaubt es durch seine stark erhöhte Empfindlichkeit die Beschichtungsichte herabzusetzen. Die Kinetik der An- bzw. Einlagerung eines Analytmoleküls an die sensoraktive Beschichtung wird prinzipiell von zwei Gleichgewichten bestimmt. Dieses sind die Adsorption an die Oberfläche und im zweiten Schritt die Diffusion in die Schicht hinein. Das erste Gleichgewicht, die Adsorption, ist im Vergleich zur Diffusion in die Schicht ein sehr schneller Vorgang. Die 200 MHz-Quarze bieten durch die hohe Empfindlichkeit die

Möglichkeit, mit extrem dünnen Schichten (wenn herzustellen sogar Monolagen) zu arbeiten. Dadurch wird bei akzeptabler Empfindlichkeit ein Durchbruch bei der Messzeit erwartet. Die Ergebnisse dieser Messungen werden in nachfolgenden Kapiteln behandelt.

Die sehr enge Zusammenarbeit mit der Abteilung von Prof. Waldvogel hat zu einer neuen Idee für die Detektion des hochbrisanten Sprengstoffes Triacetontriperoxid (TATP) geführt. Dabei sollte der Ansatz verfolgt werden, ein Material als sensoraktive Substanz zu verwenden, das irreversibel mit der Wasserstoffperoxydbindung im TATP reagiert. Dies führt quasi zu einer Eliminierung der möglichen Querempfindlichkeiten zu anderen Stoffen, solange keine anderen volatilen Substanzen der Umgebungsluft über Wasserstoffperoxydbindungen verfügen. Für solche Messungen standen verschiedene, mit Harnstoffen versetzte Polyurethane zur Verfügung, die auf Ihre Tauglichkeit hin, TATP einzulagern, getestet wurden (s. Abbildung 81).

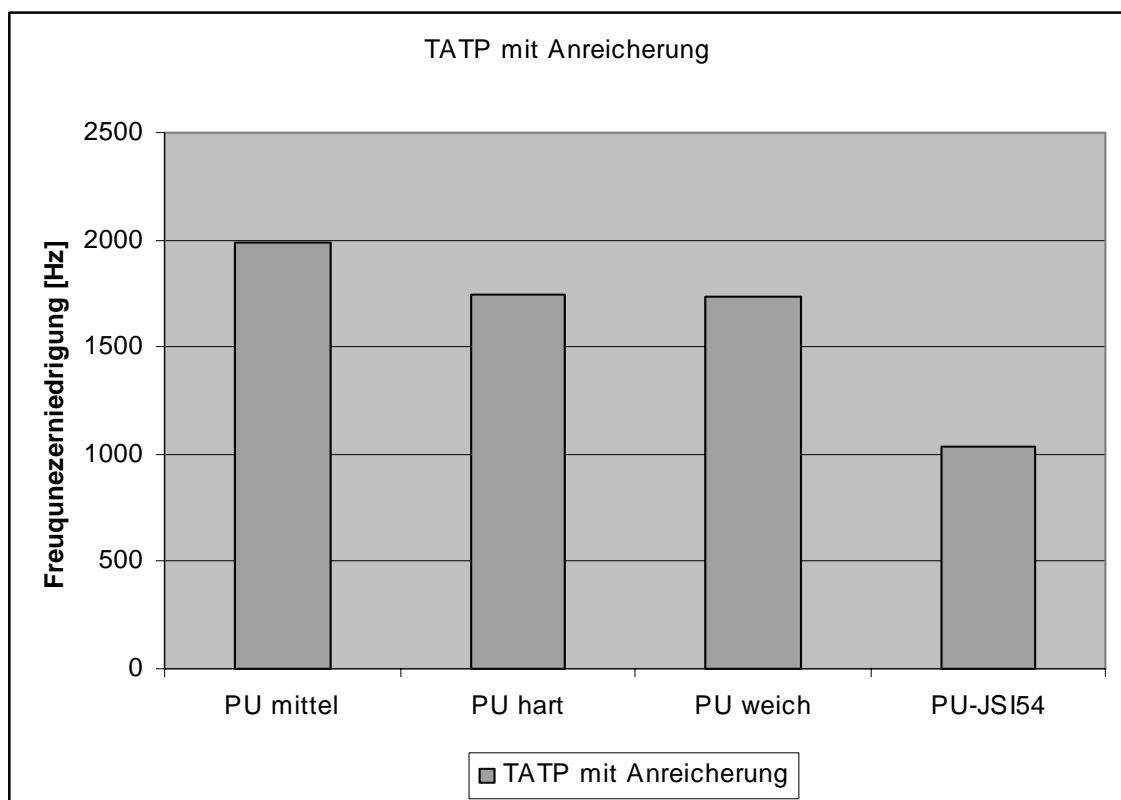


Abbildung 81: Sensorantworten auf TATP (Harnstoffpolymer)

Der Zusatz weich/mittel/hart macht eine Aussage über die Vernetzung des Polymers „Hart“ ist hier gleichbedeutend mit der höchsten Vernetzung. Der Vergleich mit den bereits vorher untersuchten Triphenylketalen (Abbildung 82), zeigt zwar eine

verbesserte generelle Einlagerungsfähigkeit, jedoch waren alle beobachteten Sensorantworten reversibel.

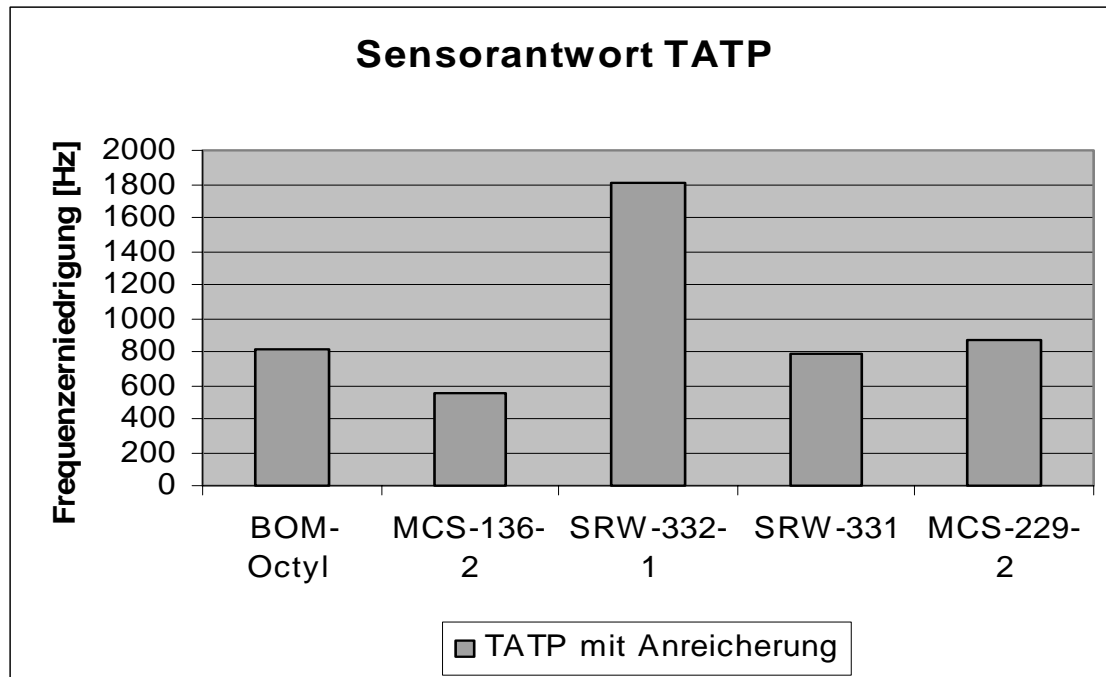


Abbildung 82: Sensorantworten auf TATP

In einem nachfolgenden Versuch wurden die Polyurethane auf *tert*-Butylhydroperoxyd getestet, das mit einem Sättigungsdampfdruck von ca. 28000 ppm flüchtiger ist als TATP mit ca. 70 ppm. Dabei zeigte sich ein besonders starkes Einlagerungsverhalten, das die Verwendung dieser Polyurethane für die grundsätzliche Detektierung von Peroxyden sehr interessant macht (Abbildung 83).

Eine solche Signalintensität (zwischen 7,7 kHz und **20 MHz!**), die auch unter Erhalt der Schwingung erfolgt, ist in dieser Größenordnung bisher von uns noch nicht beobachtet worden. Diese Polyurethane sollten daher auch in Zukunft Gegenstand weiterer Forschungen sein, insbesondere da eine solche Beschichtung geeignet erscheint, extrem dünn auf 50 MHz bzw. 200 MHz Quarze aufgebracht zu werden und dennoch starke Signalintensitäten erzeugt. Eine solche Anordnung hätte den Vorteil, dass andere Querempfindlichkeiten eventuell schon deswegen ausgeschlossen werden könnten, weil die anderen Signale innerhalb des Rauschens blieben.

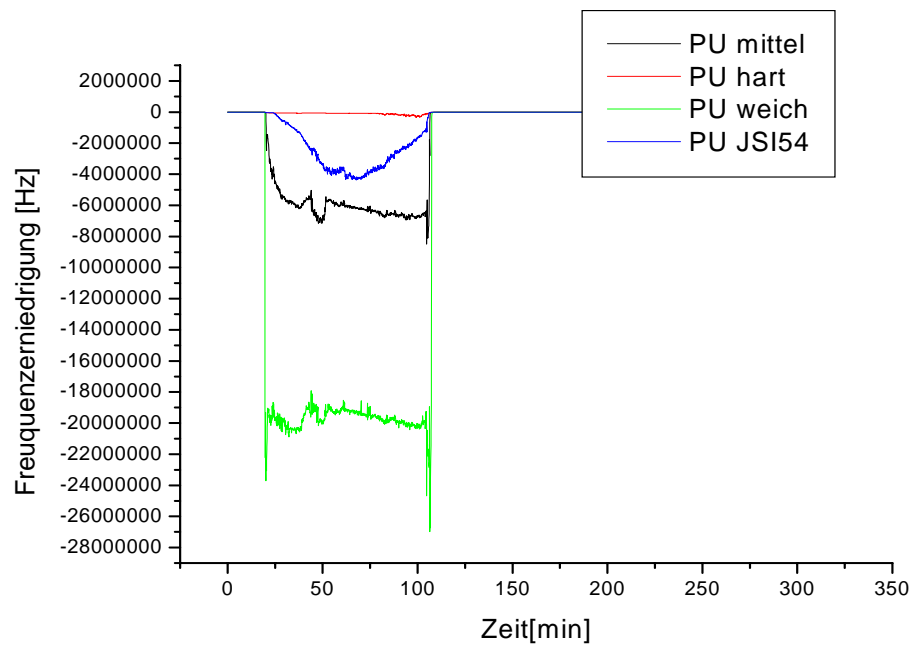


Abbildung 83: Sensorantworten auf *tert*-Butylhydroperoxyd.

6.3. **Konzeption und Konstruktion einer mobilen Messeinheit „RoboNose“**

Um in dem eigens aufgebauten „Standardraum“ (s. Abbildung 84) *dynamische* Messungen von VOC's unter möglichst ‚realen Verhältnissen‘ durchführen zu können, besteht die Notwendigkeit, eine zu diesem Konzept passende *mobile Messeinheit* zu entwickeln. Dabei wurde im Interesse einer möglichst straffen Entwicklungs- und Erprobungsphase besonderer Wert darauf gelegt, möglichst von einer handelsüblichen Basiseinheit auszugehen, die die wesentlichen Anforderungen erfüllt. Als geeignet erwies sich das per Funk steuerbare Pistenfahrzeug „Snow King“. Durch Umbau, d.h. Entfernung aller Aufbauten, wurde eine bewegliche, steuerbare Plattform geschaffen. Diese wurde mit der für die Schwingquarze notwendigen Elektronik kombiniert.



Abbildung 84: Messraum für mobile Messungen

6.3.1. **Die Basiseinheit**

Diese ansteuerbare, bewegliche Basiseinheit dient als eigentliche Sensor- und Elektronikplattform. Der darauf aufgebrachte Messaufbau umfasst sechs Schwingquarze des HFF-Typs mit einer Grundfrequenz von ca. 50 MHz als Messfühler, eine Basis-Elektronik mit Frequenzzähler der Firma HKR-Sensorsysteme GmbH, München, eine serielle Funkschnittstelle „Gigaset M101“ der Firma Siemens und schließlich als Energiequelle handelsübliche Batterien.



Abbildung 85: Pistenfahrzeug „Snow King“

Die Funkschnittstelle ermöglicht die direkte Übertragung der gemessenen Daten an den Messrechner. Auf diesem ist zur Aufzeichnung der Daten die Messsoftware „N6“ der Firma HKR-Sensorsysteme installiert. Die Auswertung erfolgt nach der Messung mit der Software MS-Excel von Microsoft.



Abbildung 86: Die mobile Messeinrichtung „RoboNose“

Abbildung 86 zeigt die mobile Einheit „RoboNose“. Damit ein schneller Transport von Analytmolekülen zur sensoraktiven Schicht gewährleistet wird, erzeugt ein Computergehäuselüfter direkt vor den Quarzen einen kontinuierlichen Luftstrom (Abbildung 87). Um Strömungseffekte zu minimieren, die zur Verschlechterung des

Signal-/Rauschverhältnisses führen, wurden die Sensoren senkrecht zur Strömungsrichtung angebracht.

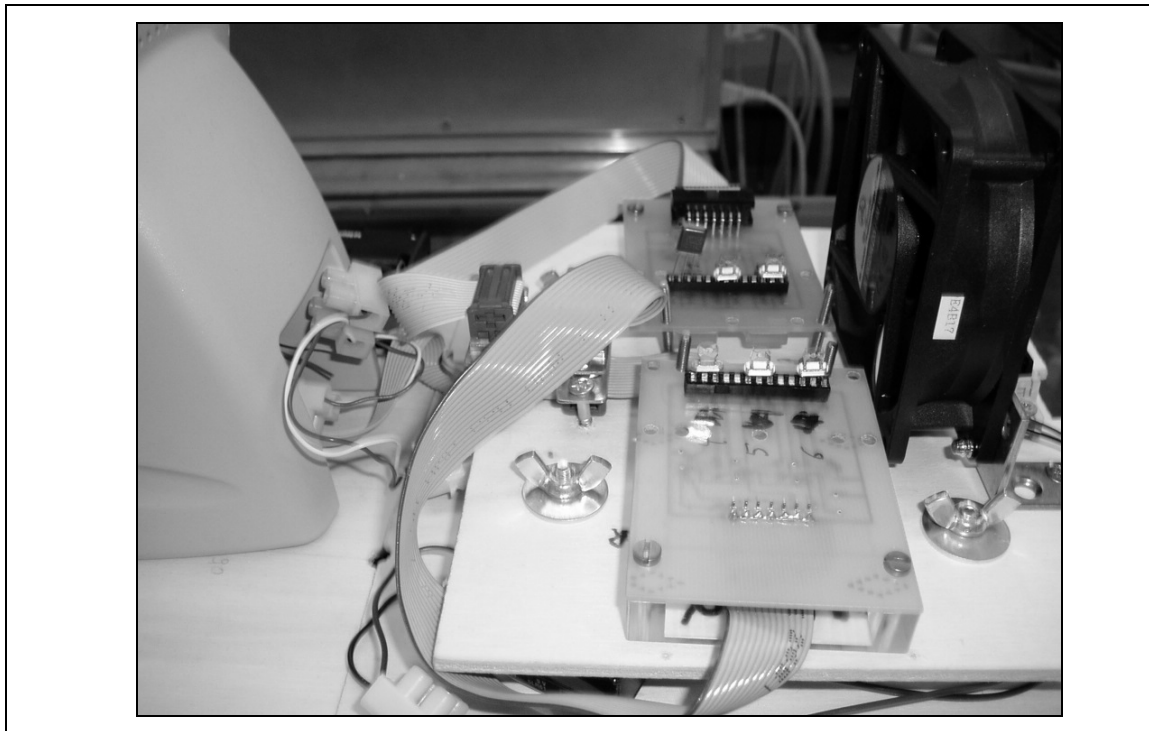


Abbildung 87: Detailansicht der Sensorplattform

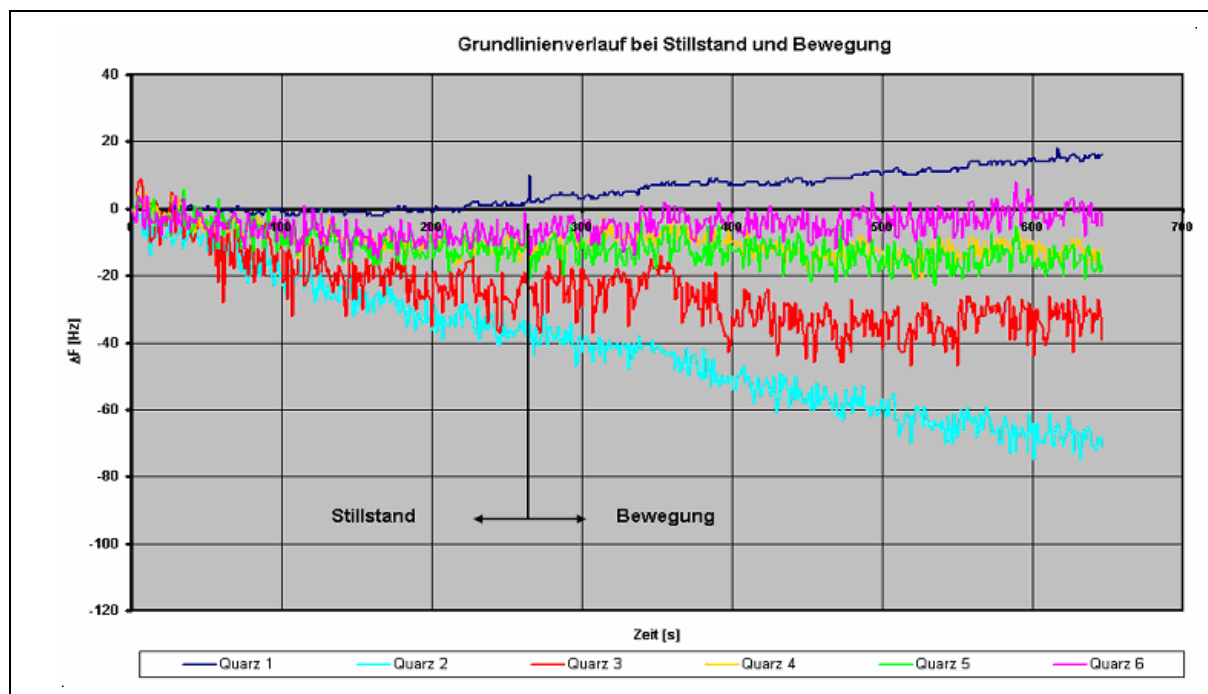


Abbildung 88: Veränderung der Grundlinie durch Bewegung

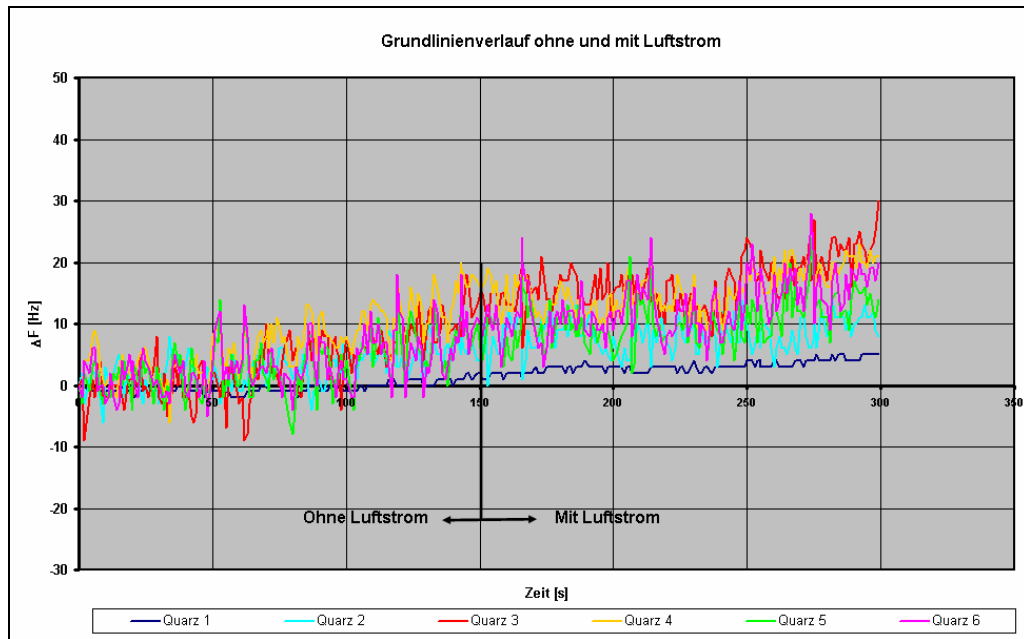


Abbildung 89: Veränderung der Grundlinie durch Luftströmung

Für eine mobile Messung sind mögliche Störgrößen im Vorfeld zu klären und deren Einfluss weitestgehend auszuschließen. Von besonderer Bedeutung ist die Frage, inwieweit die Grundlinien der Schwingquarze von der Bewegung der Einheit beeinflusst werden. Gleiches gilt für die erzeugte Luftströmung. In beiden Fällen ist eine geringe Zunahme des Rauschens tolerabel, solange das Signal-/Rauschverhältnis nicht zu sehr beeinflusst wird.

In Abbildung 88 und 89 sind die Ergebnisse dieser Vorversuche dargestellt. Bei beiden Messreihen ist der Quarz 1 ein gekapselter unbeschichteter Testquarz, der nicht mit der Umgebung in Kontakt kommt und daher als Vergleich dienen kann. Aus diesem Grunde ist er unempfindlich gegenüber Veränderungen der Umgebung. Zu erkennen ist in beiden Fällen, dass das Rauschen durch den Luftzug bzw. die Fahrtbewegung kaum merklich zunimmt. Ein Rauschen von maximal 20 Hz fällt bei einem zu erwartenden Signal von mehreren hundert bis sogar tausend Hertz nicht merklich ins Gewicht und ist vernachlässigbar.

6.3.2. Dynamische Quellsuche mit Hilfe von „RoboNose“

Bei der dynamischen Quellsuche von VOC's mit der Schwingquarzwage als ‚elektronische Nase‘ ist zu bedenken, dass Probleme oft auftauchen, wenn die reproduzierbaren Laborbedingungen gegen Messungen in der Realität ausgetauscht werden. Eine besondere Schwierigkeit rührt z.B. daher, dass sich exakte

Analytkonzentrationen und konstante Temperaturen in der mobilen Sensorik, gleich welcher Art, in der Regel nicht oder nur auf Umwegen einstellen lassen. Deswegen wird im Rahmen dieses Forschungsvorhaben das Verhalten von realen Geruchsquellen und der dynamische Nachweis von Analyten mit der Schwingquarzwaage unter möglichst realen Bedingungen erprobt.



Abbildung 90: Experimentalflur mit der mobilen Messeinheit „RoboNose“

Um bei ersten Tests Umwelteinflüsse wie Wind und sonstige aerodynamischen Verwirbelungen als Störfaktoren möglichst auszuschließen, werden die Messungen zur Geruchsquellenidentifikation in einem „Standardraum“ durchgeführt. Bei diesem handelt es sich um einen 160cm x 60cm x 60cm großen Kasten, der aus Plexiglas gefertigt ist. Im Inneren wird eine Geruchsquelle an einem Ende des Raums platziert. Das Sensorsystem auf der mobilen, ferngesteuerten Einheit kann in dieser Anordnung an die Geruchsquelle heran- und wieder zurückgefahren werden. Ziel ist es, sowohl die Ansprechzeiten des Sensorsystems als auch die Entfernung von Quelle und Detektor bei der jeweiligen Messzeit zu erfassen. Damit soll geklärt werden, inwiefern sich die Schwingquarzwaage als potentielles Sensorsystem für den mobilen Einsatz qualifiziert.

Der hier gewählte Versuchsaufbau besitzt einige Vorzüge gegenüber der bis dato in unserem Arbeitskreis verwendeten Gasmischanlage. Der Hauptvorteil liegt in der starken Annäherung an reale Bedingungen. Statt einer konditionierten Atmosphäre bestehend aus trockenem Stickstoff und beigemischten Analytgas wird mit realer

Umgebungsluft gearbeitet. Damit werden Luftfeuchte und weitere natürlich vorkommende Hintergrundsubstanzen als Einflussgrößen wie bei einem Praxiseinsatz zugelassen.

Bei den Versuchen wird als einfache kontinuierliche Analytquelle eine offene Porzellanschale in der Versuchsanordnung verwendet. Diese ist mit der zu detektierenden Substanz gefüllt. Durch Verdampfung entsteht im Flur von der Quelle aus ein Konzentrationsgradient, der sich in Richtung der Startposition der mobilen Einheit hin ausbreitet

6.3.3. Ausbreitungsgeschwindigkeit

Um das weitere Vorgehen sinnvoll planen zu können, wurde zunächst überprüft, wie schnell sich VOCs von der Emissionsquelle zum stationären Sensor hin bewegen. Dazu wurde „RoboNose“ 14 Minuten lang ohne Analyt vorkonditioniert. Erst dann ist die Emissionsquelle mit Aceton bzw. 2-Nitrotoluol im Standardraum aufgestellt worden. Der typische Verlauf der resultierenden Sensorantwort ist in Abbildung 91 gezeigt, wobei die gemessenen Zeiten je nach Entfernung im Bereich von einigen Sekunden bis zu wenigen Minuten liegen.

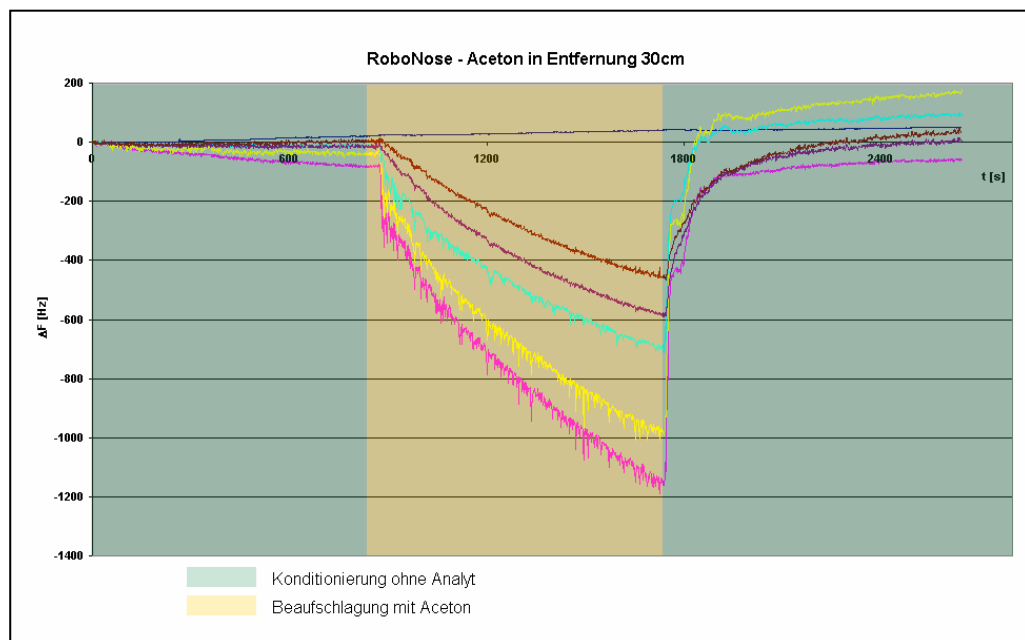


Abbildung 91: Untersuchung der Ausbreitungsgeschwindigkeit von Aceton.

6.3.4. Bewegung auf die Geruchsquelle zu

Nachdem in den vorangestellten Untersuchungen nachgewiesen wurde, dass die Ausbreitungsgeschwindigkeit der VOC's im Messraum hinreichend schnell ist, wurde der Versuch gestartet, auf eine Geruchsquelle zuzufahren und an bestimmten Entfernungen zur Quelle jeweils eine Minute zu verweilen. Dabei trat ein Problem des Versuchsaufbaus deutlich zutage: Bei der jetzigen Konzeption ist es nicht möglich, direkt in den mit Analytgas angereicherten Versuchsraum aus der Umgebungsluft hineinzufahren. Um dieses Problem zu umgehen, wurde die Klappe des Versuchsraumes geöffnet und die mobile Sensoreinheit außerhalb auf einen Nullwert eingestellt und dann in den geöffneten Behälter gegeben. Erst dann wurde die Messeinheit jeweils schnell auf die Haltepunkte bewegt, an denen sie eine Minute verweilte. Während der Messung blieb der Messraum permanent geöffnet. In der Abbildung unten ist eine solche Messung, wie sie mit mehreren Analyten durchgeführt wurde, beispielhaft für Aceton dargestellt. Die erhaltenen Ergebnisse waren aber für alle Messungen sehr ähnlich.

Bei der Evaluierung der Ergebnisse fällt sofort auf, dass die bei diesem Versuch resultierende Frequenzerniedrigung nur sehr gering ausfällt, allerdings in der Signalintensität mit der Entfernung zur Quelle korreliert. Das Rauschen liegt mit ca. 10 – 20 Hz im Bereich des Normalen. Auch ist insbesondere bei Quarz 2 und 3 gegen Ende jeder Verweildauer eine Erniedrigung der Frequenz zu beobachten. Diese ist allerdings eher sprunghaft. Die Quarze 4, 5 und 6 zeigen dieses Verhalten - wenn überhaupt, dann doch deutlich weniger stark ausgeprägt, was aber an der schlechteren Empfindlichkeit der Beschichtungen liegen dürfte.

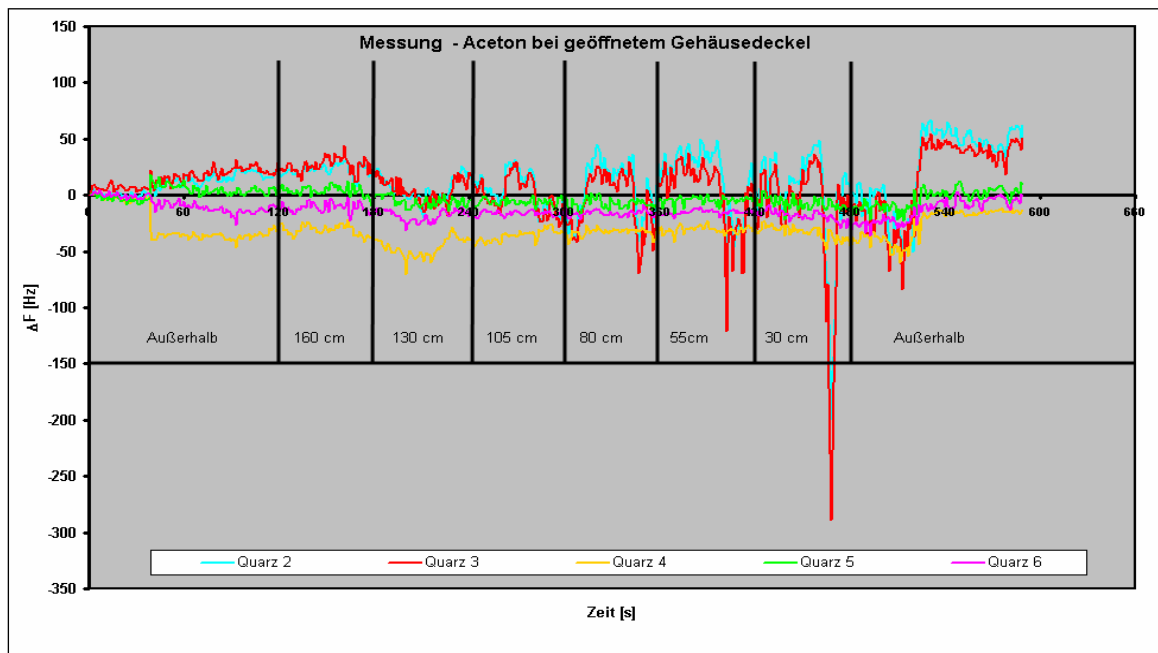


Abbildung 92: Fahrt auf die Geruchsquelle zu bei offenem Gehäusedeckel

Die geöffnete Frontscheibe erklärt das Phänomen. Durch sie kommt es innerhalb des Versuchsraumes zu Konzentrationsunregelmäßigkeiten, welche die Messung beeinflussen. Die „Sprünge“, die im Frequenzverlauf der Quarze 2 und 3 zu beobachten sind, resultieren aus solchen Verwirbelungen.

Das Ergebnis liefert wichtige Hinweise für das weitere Vorgehen. Folgende Strategien sind denkbar und sollten jede für sich auf ihre Tauglichkeit überprüft werden:

- Strategie 1:** Die Sensoreinheit wird zeitgleich mit der Probe in den Versuchsraum verbracht und der Deckel geschlossen. Nach einer kurzen Verweilzeit wird der Sensor auf die Emissionsquelle hin bewegt.
- Strategie 2:** Die Empfindlichkeit der Sensoren und deren Ansprechzeit sollte verbessert werden, um möglichst geringe VOC-Konzentrationen schnell bestimmen zu können. Dies wird notwendig, weil aus Verwirbelungen eine Verdünnung folgt, und die Konzentration deswegen sehr leicht unter die Nachweisgrenze fallen kann. Einen Lösungsansatz bieten hier die 200 MHz HFF-Quarze, die später vorgestellt werden.

6.3.5. Strategie 1 – Geschlossener Versuchsraum

Die logische Konsequenz aus dem Ergebnis der vorangegangenen Messungen ist der Versuch, diese mit geschlossener Abdeckung zu wiederholen. Zwar kommt ein geöffneter Raum der Realität näher und ist deswegen erstrebenswert, jedoch sollte bei ersten Tests die Versuchsanordnung möglichst störungsfrei konzipiert sein, damit eine Auswertung einfacher fällt und die Ergebnisse zum „Upscaling“ an reale Bedingungen genutzt werden können. Abbildung 93 zeigt eine solche Messreihe.

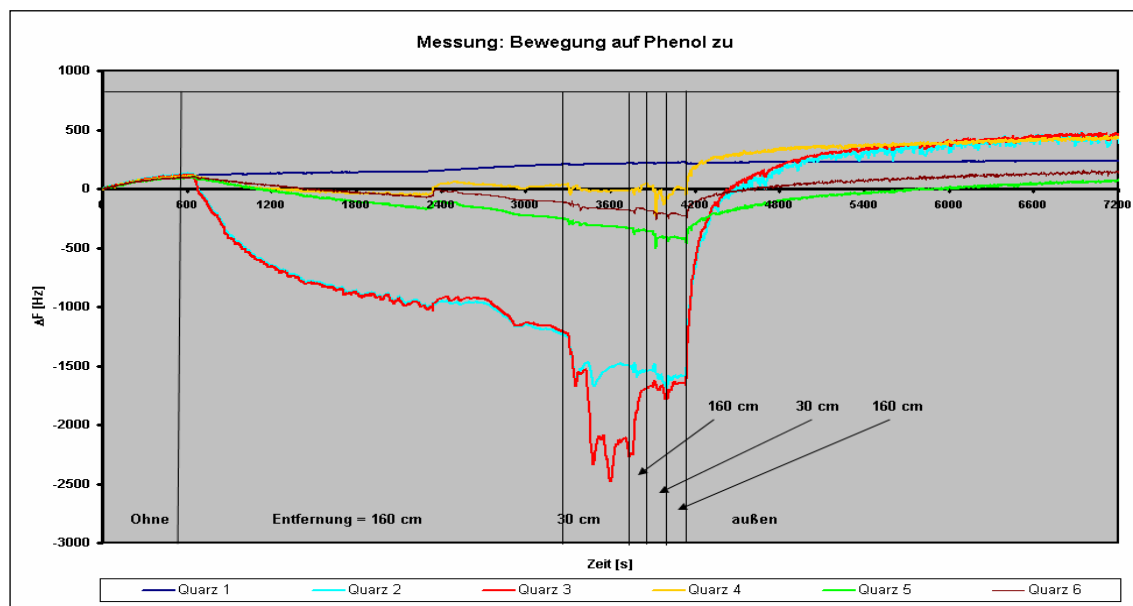


Abbildung 93: Dynamische Messung mit geschlossenem Versuchsraum

(lange Wartezeit)

Das dargestellte Experiment ist in mehrere Phasen aufgeteilt. Zunächst wurde die mobile Sensoreinheit zur Grundlinieneinstellung alleine in den Messraum verbracht. Im nächsten Schritt wurde in einer Entfernung von 160 cm die Geruchsquelle mit der Substanz Phenol aufgestellt. Deutlich erkennbar ist die daraufhin erfolgte Änderung der Frequenzen durch die sich im Raum ausbreitende Substanzwelle.

Als nächstes wurde der Sensor bis auf 30 cm an die Geruchsquelle herangeführt. Das Ergebnis entspricht wiederum den Erwartungen, die Frequenz nimmt deutlich ab.

Bei der Vergrößerung des Abstandes zwischen Sensor und Quelle auf 160 cm steigt die gemessene Frequenz wieder an. Dass dieser Wert von dem vorher bei 160 cm gemessenen differiert, ist nicht weiter verwunderlich, da sich ja noch kein

Gleichgewicht im Raum eingestellt hat und durch Diffusion an der Position 160 cm mittlerweile eine höhere Konzentration als zu Beginn herrscht.

Entgegen den Erwartungen ist allerdings die Reaktion auf die nächste Annäherung bzw. die nächste Entfernung von der Quelle: Dabei findet nämlich keine relevante Änderung im Frequenzverlauf mehr statt. Möglicherweise hat sich im Messraum mittlerweile ein Konzentrationsgleichgewicht eingestellt, so dass keine oder nur geringe Unterschiede an den einzelnen Messpositionen messbar sind.

Zur Klärung wurde der Versuch wiederholt (Abbildung 94). Bei dieser Messreihe wurde nach Einbringen der Geruchsquelle in den Messraum lediglich 60 s lang gewartet, bevor die mobile Einheit auf die Quelle zu bewegt wurde. Da dieser kurze Zeitraum nicht ausreicht, um einer signifikanten Teilchenzahl die Diffusion vom Verdampfungsort zum Sensor zu ermöglichen, findet erwartungsgemäß keine messbare Sensorreaktion statt. Dies ändert sich allerdings im nächsten Schritt: Wie im vorangegangenen Versuch wird die mobile Einheit schnell auf 30 cm an die Geruchsquelle herangefahren. Als Folge ist ein schneller und starker Abfall der Frequenz um ca. 500 Hz (Quarz 2 + 3) zu beobachten. Nach einer Minute werden die Sensoren wieder auf die ursprüngliche Entfernung von 160 cm zurückbewegt. Die Frequenz steigt um ca. 100 Hz an, verbleibt dann aber auf diesem Wert. Nun wird die Einheit abwechselnd auf die Quelle zu und wieder weg bewegt, wobei die Änderungen der Entfernungen immer kleiner werden. Als Abschluss wird wieder die Entfernung 30 cm und dann 160 cm gewählt. Bei diesen Abfolgen fällt auf, dass bei einer Annäherung immer eine verhältnismäßig hohe Frequenzerniedrigung erfolgt, die durch die Entfernung von der Quelle nicht wieder kompensiert werden kann. Ist die Differenz zwischen der nahen und der entfernten Position sehr klein, so verbleibt die Frequenz auf einem konstanten Niveau. Außerdem liegt das Plateau der Frequenz im Laufe der Messung niedriger.

Für diese Beobachtungen gibt es wahrscheinlich zwei Gründe. Zum einen ist zu Beginn der Messung keine Gleichgewichtskonzentration im Probenraum erreicht, so dass das Frequenzniveau für jede Entfernung im zeitlichen Verlauf nicht konstant ist. Dies erklärt das tendenziell fallende Niveau der Frequenz. Weiterhin ist auf dem mobilen Sensor ein Ventilator platziert, der Luft von vorne ansaugt und nach hinten ausstößt. Dadurch findet eine Störung des „normalen“ Konzentrationsgradienten statt. Die

Geschwindigkeit der Durchmischung wird stark hoch gesetzt. Damit kann der geringe Anstieg der Frequenz bei Entfernung von der Geruchsquelle erklärt werden.

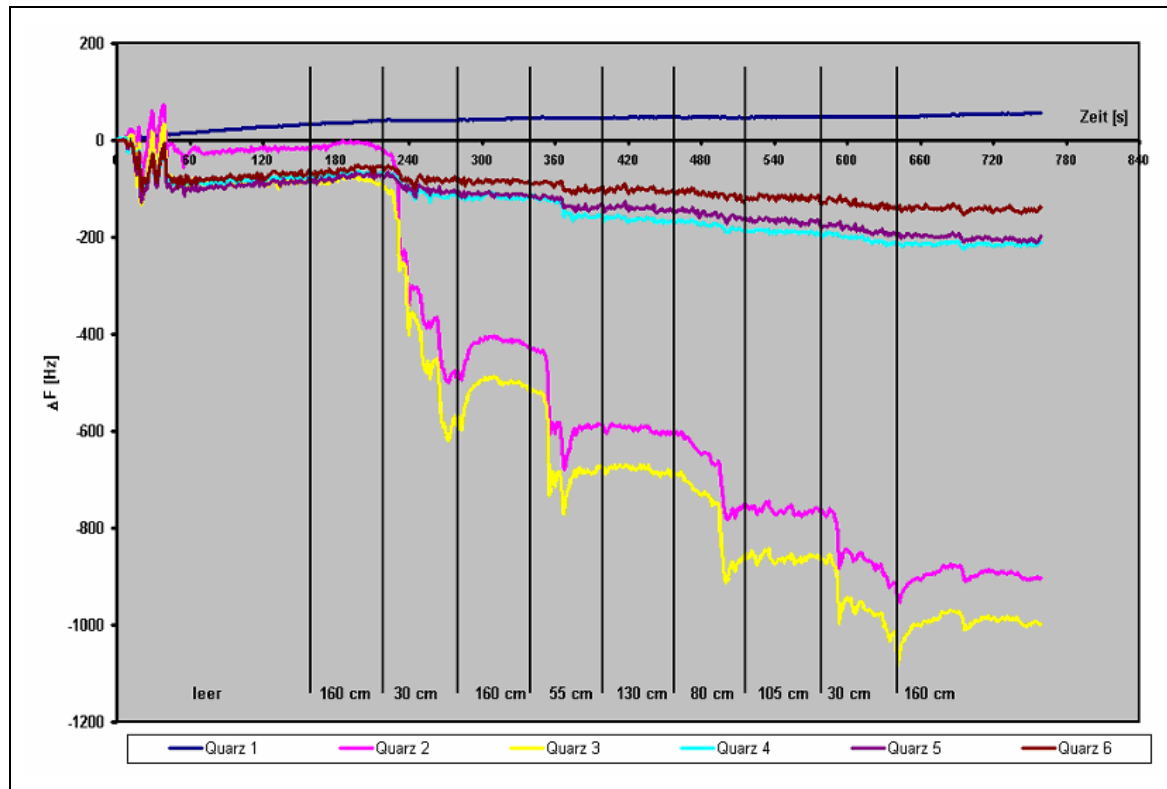


Abbildung 94: Dynamische Messung mit geschlossenem Versuchsraum (kurze Wartezeit)

Abhilfe sollten gezielte Modifikationen des Versuchsaufbaus bringen. Genaue Kenntnis über die tatsächliche Konzentration am Messpunkt zu einem definierten Zeitpunkt könnte beispielsweise durch den festen Einbau von geeichten Sensoren in den Probenraum erreicht werden.

Außerdem wird vorgeschlagen, statt einer offenen Sensoranordnung eine geschlossene zu verwenden. Damit könnte auf den Ventilator verzichtet werden und stattdessen eine Pumpe mit Saugrüssel verwendet werden. Durch eine geeignete Auslasskonstruktion aus dem Messraum hinaus könnte nämlich eine Verwirbelung im Probenraum stark reduziert werden. Diese Konstruktion hätte den weiteren Vorteil, dass die bisher völlig offenen Quarze gegen zusätzliche Strömungseffekte geschützt sind, wodurch positive Auswirkungen auf das Signal/Rausch-Verhältnis zu erwarten sind.

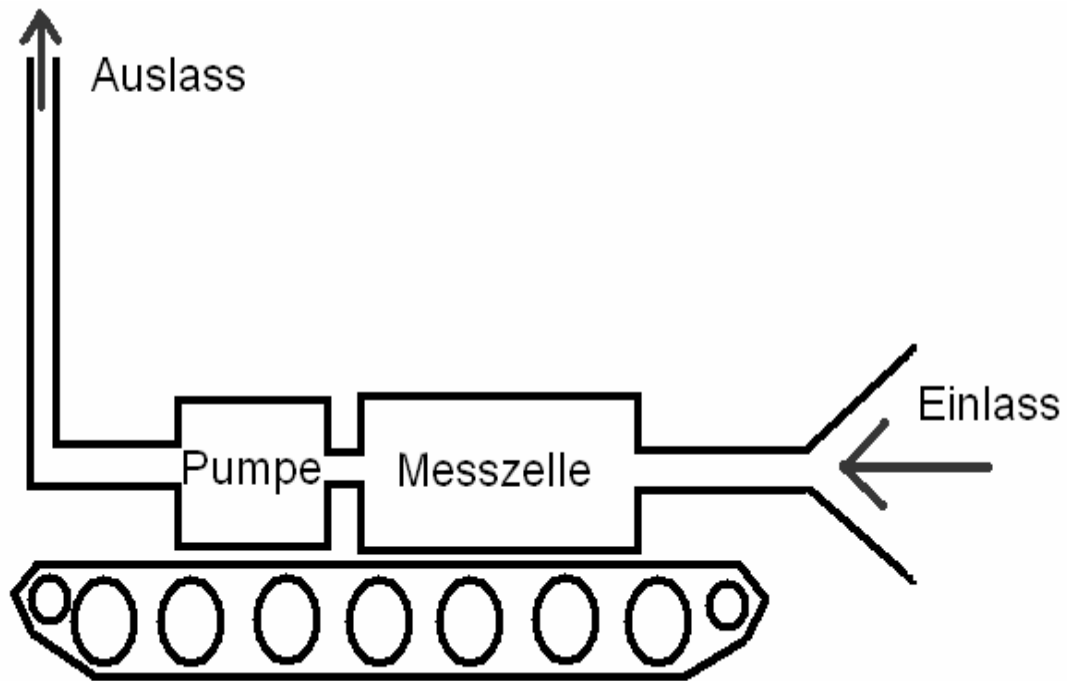


Abbildung 95: Modifizierter Aufbau für die RoboNose

In jeden Fall ist eine weitere Erhöhung der Empfindlichkeit und eine Beschleunigung des Ansprechverhaltens anzustreben. Ganz besonders ist eine Verbesserung der Kinetik erforderlich, denn die erhaltenen Messsignale entsprechen ansonsten nicht den aktuellen Konzentrationen. Im aktuellen Zustand ergibt sich eine Zeitdifferenz zwischen Messung und Position, d.h. die Sensoren laufen der Realität hinterher.

Strategie 2 – Verbesserung von Empfindlichkeit und Kinetik

Die Untersuchungen zur Strategie 1 haben gezeigt, dass sowohl eine hohe Empfindlichkeit als auch ein schnelles Ansprechverhalten der Sensoren für eine dynamische Messung sinnvoll und erstrebenswert sind. Daher liegt es nahe, den eingeschlagenen Weg zur Nutzung hochfrequenter Quarze weiter voran zu treiben. Zu diesem Zwecke wurde eine Elektronik entwickelt, die es ermöglicht, mit Hilfe eines Frequenzzählers der Firma HKR-Sensorsysteme und der Software N6, beschichtete Quarze mit einer höheren Grundfrequenz von 200 MHz als elektronische Nase zu verwenden.

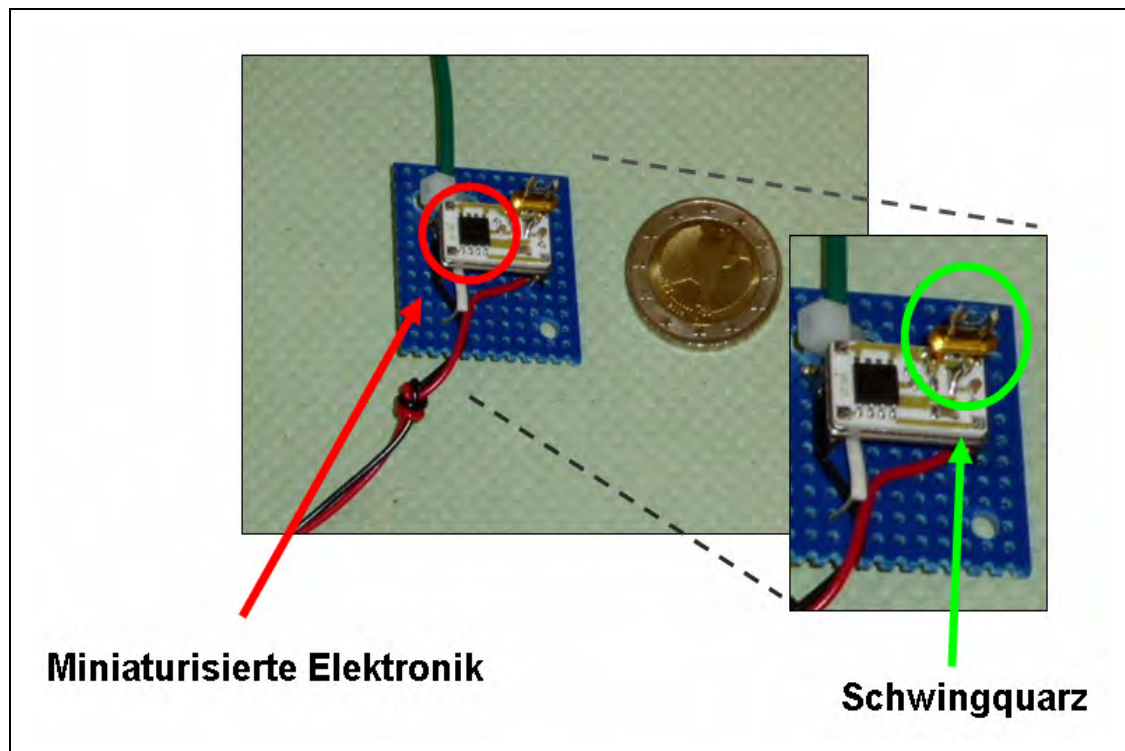


Abbildung 96: 200 MHz Schwingquarzwaage

Zunächst traten einige Probleme bei der Beschichtung dieses neuen Quarztypus auf. Selbst sehr dünne sensoraktive Schichten, wie sie typischerweise problemlos bei niederfrequenten Schwingern aufgebracht werden können, führten zum völligen Zusammenbruch der Schwingung. Erst nachdem der zu beschichtende 200 MHz Quarz weit außerhalb des Spraykegels, wo kaum noch Partikel auftreten, platziert wurde, konnte eine Beschichtung mit einer Frequenzerniedrigung von bis zu 150 kHz realisiert werden. Die so erhaltene Schicht ist extrem dünn und entspricht wegen der quadratischen Erhöhung der Empfindlichkeit um den Faktor 16 im Verhältnis zu einem 50 MHz-Schwinger einer Schicht von 10 kHz bzw. von 0,375 kHz auf einem 10 MHz Schwingquarz. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Diffusion in die so dünne Schicht sehr schnell vonstatten geht. Die hohe Grundfrequenz sollte im Gegenzug zu einer erhöhten Empfindlichkeit führen oder zumindest die Erniedrigung der Empfindlichkeit durch die verringerte Höhe der sensoraktiven Schicht kompensieren.

Die ersten Messungen mit diesem Sensortyp bestätigen die Erwartungen und übertreffen sie sogar. Abbildung 97 zeigt beispielhaft die Ergebnisse dieser ersten Untersuchungen.

Beachtlich ist die Signalintensität von mehreren Tausend Hertz bei deutlich reduzierter Belegungsdicke. Jedoch noch um einiges bemerkenswerter ist die Kürze der Zeit, in der die Signalintensität erreicht wird. In den gezeigten Graphen wurden die

aufgenommenen Messpunkte eingezeichnet, wobei die Messungen im Sekundentakt erfolgte. Das Potenzial, das diese Messungen für einen Praxiseinsatz beinhalten, ist beachtlich. Im Projekt könnte die Kombination von „RoboNose“ mit der 200 MHz – Technik den Durchbruch für die dynamischen Messungen bringen und sollte deshalb vorangetrieben werden. Stellt man sich beispielsweise eine extrem dünne Beschichtung aus Polyurethan (s. Abbildung 81) auf einem 200 MHz – Schwingquarz vor und bringt diese Kombination in Kontakt mit TBHP, so kann voraussichtlich ein beachtliches Signal erhalten werden, während zu erwarten ist, dass viele der potentiellen Querempfindlichkeiten in der Größenordnung des Rauschens sein werden.

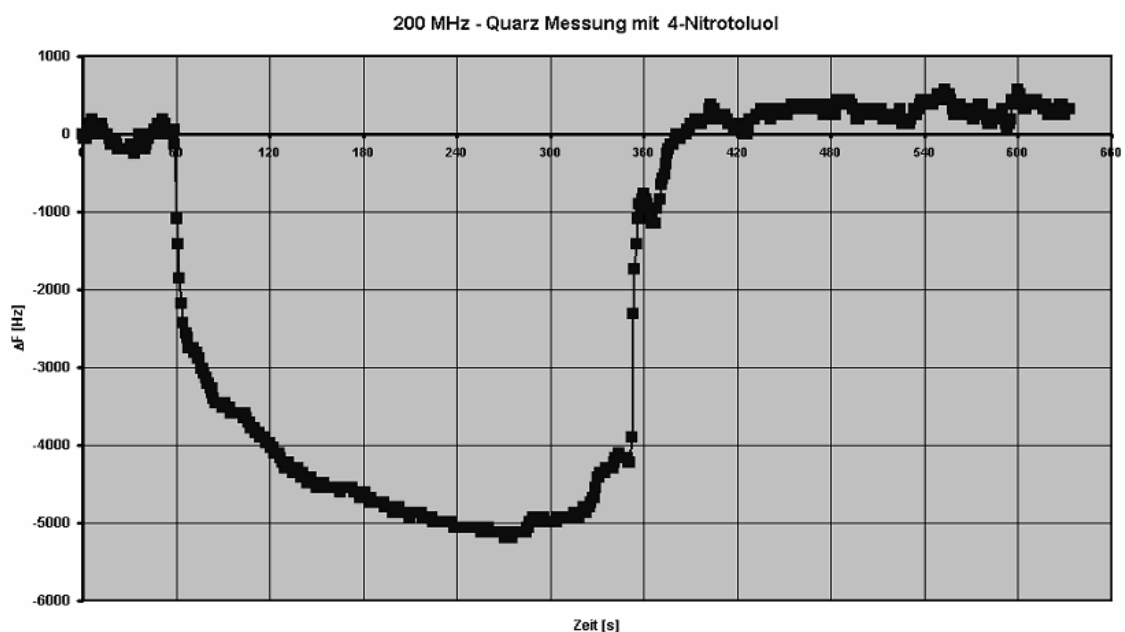


Abbildung 97: 200 MHz Quarz mit 4-Nitrotoluol als Analyt

Weitere Versuche mit den neuen Quarztypen und anderen relevanten Analyten bzw. sensoraktiven Materialien haben die im ersten Test erhaltenen positiven Befunde im Bezug auf Empfindlichkeit und Ansprechzeit vollauf bestätigt.

6.4. 200 MHz - Schwingquarze

Bei den ersten Testmessungen mit den neuen 200 MHz – Sensoren wurde der beschichtete Schwingquarz zur Messung bei Raumtemperatur und bei Anwesenheit von „normaler“ Luft in einen Probenbehälter gesteckt, in dem die jeweilige Sättigungskonzentration herrscht. Bei Vergleichen zwischen den resultierenden Sensorsignalen ist immer der Unterschied der jeweiligen sehr verschiedenen

Partialdampfdrücke zu bedenken, aus dem Konzentrationen im unteren ppb- bis in den oberen ppm-Bereich resultieren können.

6.4.1. Nachweis von Nitroaromaten

In der Abbildung 98 ist das Ansprechverhalten als Frequenzverlauf eines 200 MHz – Schwingquarzes mit einer Beschichtung aus SRW 332 aufgezeichnet, der nach ca. 45 Sekunden einer mit 4-Nitrotoluol gesättigten Atmosphäre ausgesetzt wurde. Sofort fällt die hohe Geschwindigkeit zur Erreichung des Gleichgewichtszustands auf. Dies geschieht in diesem Fall innerhalb eines Intervalls von ca. 15 Sekunden. Der Befund ist verglichen mit den typischen Messwerten der 10er und 50er Quarze, deren Ansprechzeiten im Bereich von Stunden liegen, als äußerst positiv zu bewerten.

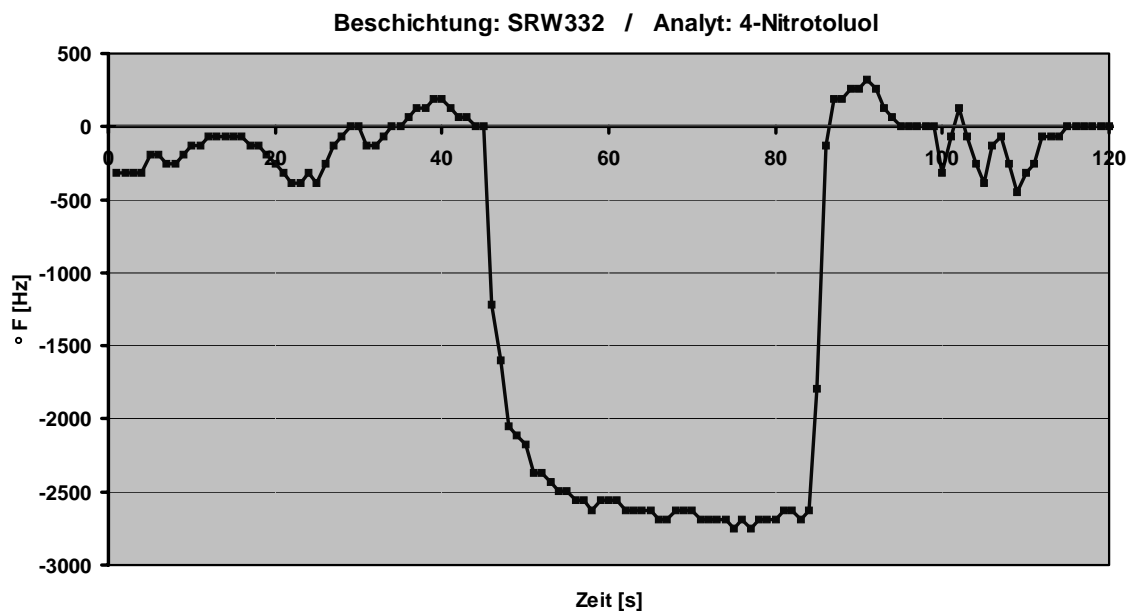


Abbildung 98: SRW 332 (200 MHz) bei Kontakt mit 4-Nitrotoluol.

Der Nachweis von TNT ist eines der Hauptziele des Projektes. Aus diesem Grunde ist es sehr erfreulich, dass es gelungen ist, diese Substanz in einer ungefähren Konzentration von 7 ppb aus der Gasphase nachzuweisen. Durch die 200 MHz Technologie ist sowohl die Empfindlichkeit mit etwa 1500 Hz / ppb sehr hoch, als auch die Ansprechzeit mit ca. 3,5 Minuten kurz.

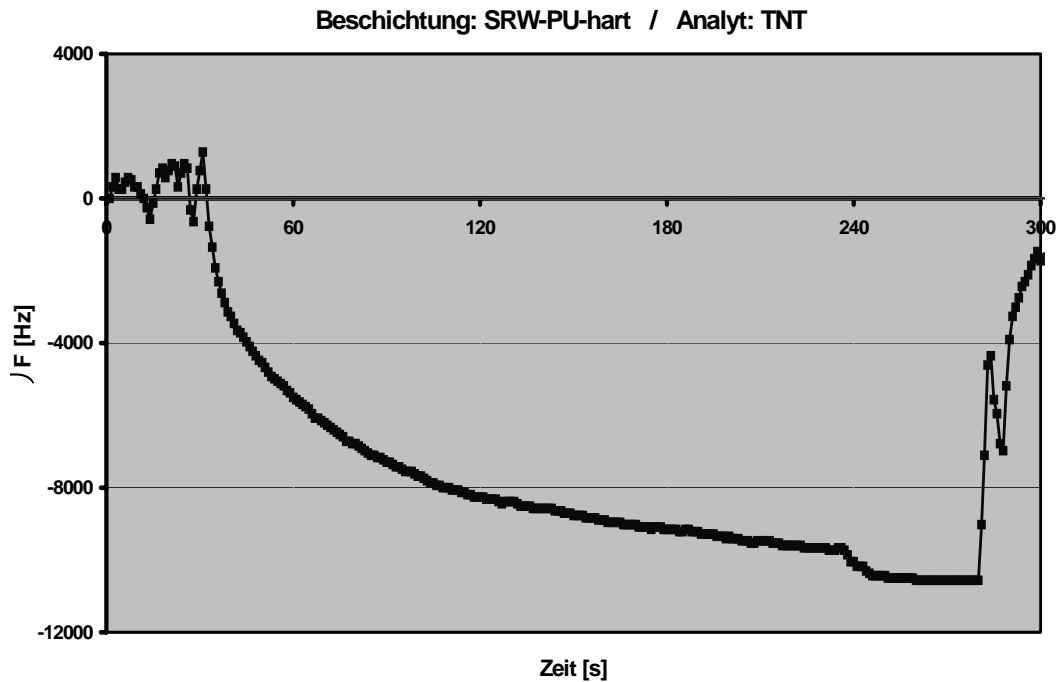


Abbildung 99: SRW-PU-Hart (200 MHz) bei Kontakt mit 4-Nitrotoluol.

Die Ergebnisse der beschichteten 200 MHz – Sensoren im Bezug auf verschiedene Nitroaromaten sind in Abbildung 100 dargestellt. Tendenziell nimmt die Empfindlichkeit mit dem Substitutionsgrad des Analyten ab. Bei dieser Betrachtung werden jedoch die unterschiedlichen Konzentrationen, die während der Messung vorlagen nicht berücksichtigt. Die Gegenüberstellung der Empfindlichkeit pro Konzentrationseinheit am Beispiel DNT und TNT veranschaulicht dies (s. Abbildung 101). Obwohl in absoluten Zahlen DNT fast immer ein leicht höheres Signal erzeugt, ist die Empfindlichkeit zu TNT deutlich größer.

Quarz / Wirt	Dicke	Frequenzzerniedrigung in Hz					
		Nitrobenzol	o-Nitrotoluol	m-Nitrotoluol	p-Nitrotoluol	DNT	TNT
Leer	0	1314 (±111) (±8,4%)	1132 (±96) (±8,4%)	1194 (±75) (±6,2%)	928 (±226) (±24,4%)	866 (±42) (±4,9%)	384
Q1 / SRW 331	150	15584 (±136) (±0,9%)	12515 (±473) (±3,8%)	12562 (±519) (±4,1%)	11072 (±128) (±1,2%)	5856 (±679) (±11,6%)	7424 (±1177) (±15,8%)
Q2 / SRW-PU -weich	54	3313 (±399) (±12,0%)	2656 (±136) (±5,1%)	2821 (±91) (±3,2%)	3040 (±42) (±1,5%)	1984 (±181) (±9,1%)	1152
Q3 / PHS-17K-G1 -Phenyl	150	14870 (±1407) (±9,5%)	14037 (±919) (±6,5%)	13312 (±111) (±0,8%)	11157 (±899) (±8,1%)	8064 (±1138) (±14,1%)	5856 (±1222) (±20,9%)
Q4 / BOM-Octyl	140	4075 (±106) (±2,6%)	3968 (±169) (±4,3%)	4032 (±401) (±10,0%)	4203 (±225) (±5,3%)	3585 (±170) (±4,7%)	2202 (±175) (±7,9%)
Q5 / SRW-PU-hart	100						10560

Abbildung 100: Sensitivität verschiedener Beschichtungsmaterialien auf Nitroaromaten.

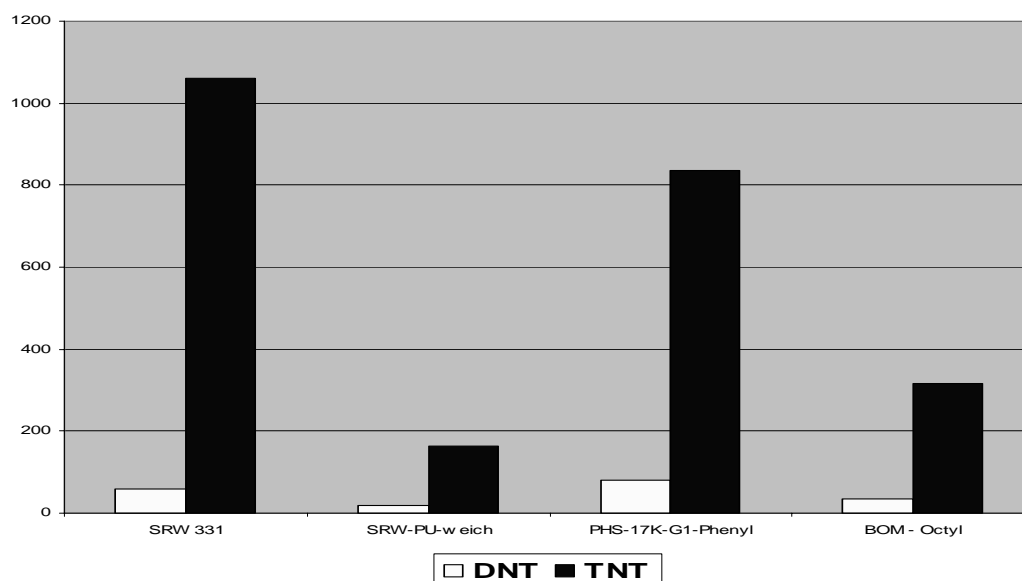


Abbildung 101: Empfindlichkeit pro ppb für die DNT und TNT

6.4.2. Nachweis von Peroxiden

Auch Peroxide sind als Explosivstoffe eine weitere interessante Stoffklasse. Deswegen wurde auch diese Substanzklasse nach demselben Prinzip wie auch die Nitroaromaten untersucht. Weil jedoch Triacetontriperoxid (TATP) aus Sicherheitsgründen nur auf einem Netz aufgezogen vorlag, mussten negative Ergebnisse durch Kontrolle mit frischen TATP-Netzen bestätigt werden.

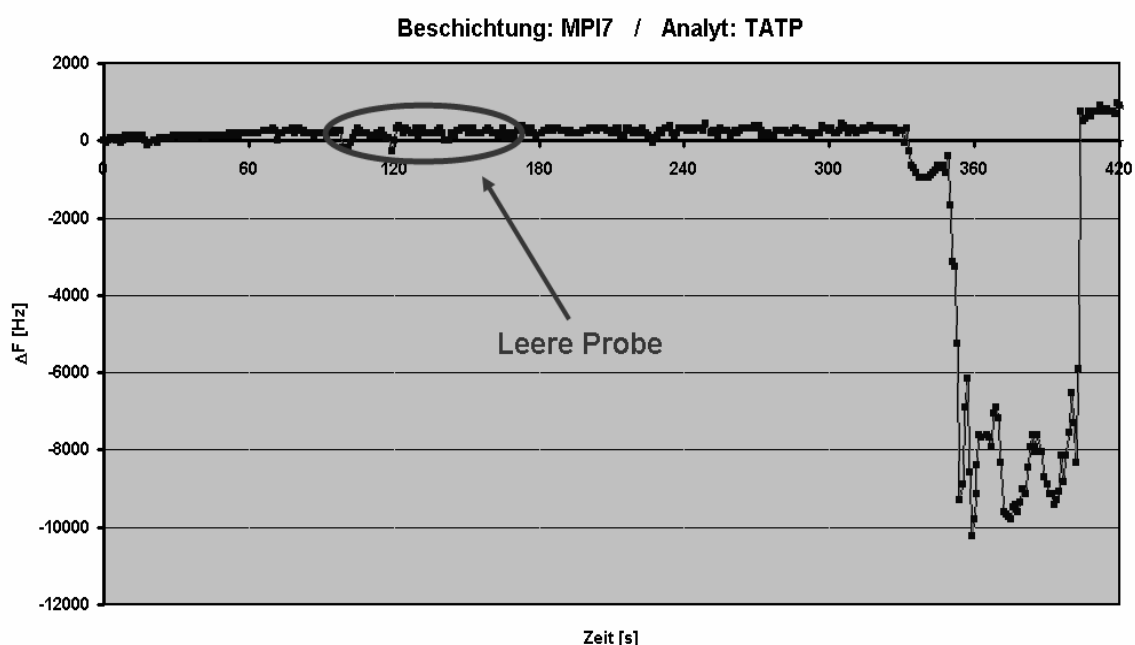


Abbildung 102: Nachweis von TATP mit MPI7 (links: Leere Probe; rechts: TATP-Probe)

In der Abbildung oben ist das Ergebnis einer solchen Kontrolluntersuchung dargestellt. Es ist zu Beginn zu sehen, dass die leere Probe kein Signal ergibt, die frische TATP – Probe jedoch innerhalb von wenigen Sekunden eine starke Reaktion zeigt.

Da die TATP-Netze rar waren, wurden auch Untersuchungen mit dem Peroxid *tert.*-Butylhydroperoxid vorgenommen. Hoch interessant ist hierbei die extreme Kürze des Einlagerungsprozesses. Innerhalb von zwei Sekunden ist dieser fast abgeschlossen und ein Frequenzabfall von ca. 20 kHz erreicht.

Als Fazit kann für den Peroxidnachweis gesagt werden, dass dieser gelungen ist und sich auch der 200 MHz-Geschwindigkeitsbonus auswirkt. Genauso wie bei den Nitroaromaten sollten aber auch hier verstärkt sensoraktive Schichten gefunden werden,

die schlecht oder gar nicht auf diese Substanzklassen reagieren, damit ein einfacherer Ausschluss von Querempfindlichkeiten vollzogen werden kann.

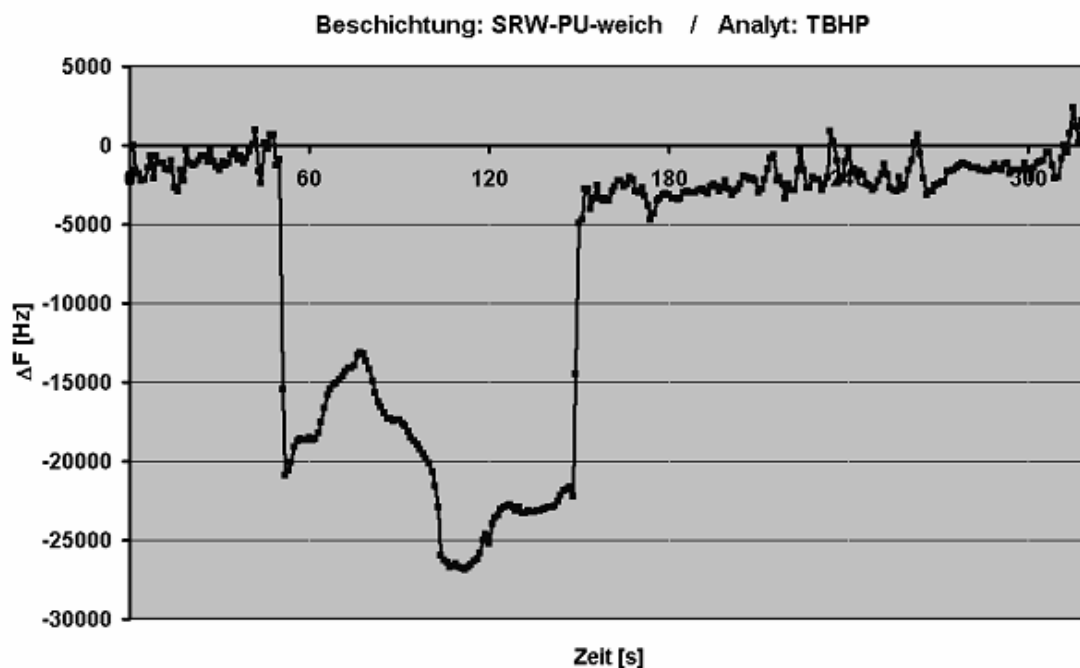


Abbildung 103: Nachweis von TATP mit SRW-PU-weich

6.5. Querempfindlichkeiten

Natürlich fällt es extrem schwer, Beschichtungsmaterial zu designen, das eine ausschließliche Selektivität auf ein spezielles Molekül im Gasraum hat. Zwar kann und muss es das Ziel sein, eine möglichst hohe Selektivität zu erreichen, dennoch dürfen eventuelle Querempfindlichkeiten nicht vernachlässigt werden. Aus diesem Grunde wird es in jedem Falle notwendig sein, ein Sensorarray zur sicheren Erkennung zu konzipieren. In Abbildung 104 und Abbildung 105 ist eine solche Unterscheidung durch die einfache Darstellung in einem so genannten Sternplot dargestellt. Dazu wurden die gemessenen Sensorantworten auf das jeweils größte Signal normiert. Als Ergebnis sind in beiden Abbildungen unterschiedliche Formen für verschiedene Moleküle zu erkennen. Eine Unterscheidung ist also prinzipiell möglich.

Die Realität hält allerdings eine schier unendliche Anzahl solcher möglicher störender Komponenten bereit. Diese alle zu untersuchen und ein Signalmuster aufzunehmen, ist eine Sysiphusarbeit, die nicht von Erfolg gekrönt sein dürfte. Hinzu kommen noch Überlagerungen aus verschiedener Querempfindlichkeiten bei einer möglichen Anwesenheit des nachzuweisenden Explosivstoffes.

Um bei einer solchen Konstellation erfolgreich zu sein, benötigt man die Anwendung komplizierter mathematischer Auswerteverfahren wie beispielsweise eine Hauptkomponentenanalyse oder ein neuronales Netz. Das Ziel muss nach der Zusammenstellung eines geeigneten Arrays sein, dieses entsprechend mit verschiedenen Auswerteverfahren zu kombinieren und zu eichen.

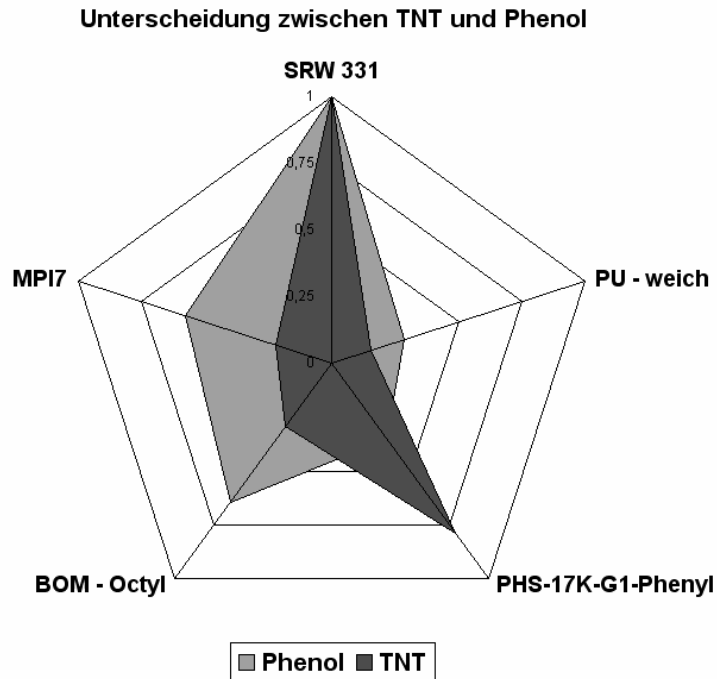


Abbildung 104: Unterscheidung zwischen TNT und Phenol

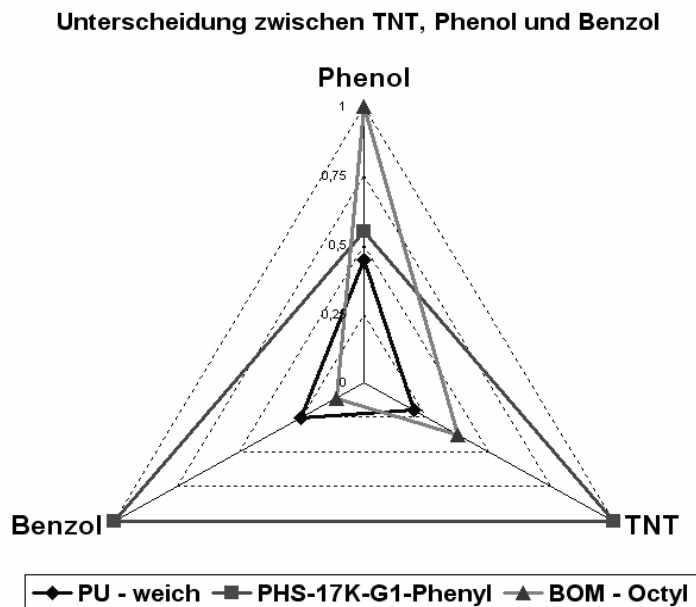


Abbildung 105: Unterscheidung zwischen TNT, Phenol und Benzol

6.6. **Fazit**

Mit Hilfe der untersuchten Beschichtungsmaterialien können durch die 200 MHz-Technologie sowohl Nitroaromaten als auch Peroxide nachgewiesen werden. Weiterhin ist es gelungen, die Messzeit um einige Größenordnungen zu verkürzen. Auch dies ist ein wichtiger Meilenstein, der notwendig war, um das Sensorsystem für einen Praxiseinsatz tauglich zu machen.

Obwohl die 200 MHz-Technologie noch nicht im mobilen Einsatz getestet werden konnte, zeigen auch die ersten Tests mit dem 50er - System, dass der mobile Einsatz prinzipiell möglich ist. Die Schwächen des bisherigen Versuchsaufbaus müssen jedoch noch ausgemerzt werden, sowie ein 200er System integriert und ein potentes Auswertverfahren eingeführt werden. Die untersuchten Beschichtungen sollten nicht nur auf ihr Nachweispotential gegenüber den gesuchten Explosivstoffen optimiert, sondern es müssen auch Beschichtungen mit negativem bzw. geringer Affinität gefunden werden. Das ist notwendig, um ein funktionierendes Sensorarray aufbauen zu können, welches mit Hilfe elektronischer Auswertverfahren (z.B. Hauptkomponentenanalyse oder neuronaler Netze) eine dynamische Annäherung an die Geruchsquelle erlaubt.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden drei potentielle Substanzklassen für den Einsatz als Wirtsubstanzen zur Detektion volatiler organischer Substanzen in der Gasphase vorgestellt. Mit den weiterführenden Arbeiten zu den Calixarenen und den polyphenylenen Dendrimeren wurde die Wichtigkeit dieser Substanzklassen für Gasphasensensorik unterstrichen. Die strukturelle Vielfalt und die damit verbundenen Möglichkeiten dieser fast schon ästhetisch anmuteten Materialien werden ganz sicherlich auch in Zukunft Grund genug sein, sie weiterhin für sensorische Zwecke zu benutzen.

Die dendronisierten Polymere wurden hier erstmals als sensoraktive Substanzen auf dem Schwingquarz erfolgreich getestet. Sie bilden ein Brückenglied zwischen Polymeren und Dendrimeren und zeigten durch unterschiedliche Substitutionen eine breit gefächerte Empfindlichkeit auf große Bandbreite von VOC's.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde mit der erfolgreichen Einführung der 200 MHz HFF-Quarze der erste gravimetrische Nachweis von TNT bei Standardbedingungen auf einem Schwingquarz erbracht. Hier haben sich Triphenylketalerezeptoren, deren Empfindlichkeit auf TNT in Lösung bereits bekannt war, besonders hervorgetan. Es war erfreulich zu sehen, dass sich diese Erkenntnis auch auf die Detektion in der Gasphase übertragen ließ.

Wichtiger als der bloße Nachweis des Sprengstoffes dürfte sich jedoch die generelle Verfügbarkeit dieser Hochfrequenzschwingquarze für die gravimetrische Sensorik gestalten. Der Nachweis von TNT-Spuren (~ 7 pbb) weist hier vor allem auf das enorme Potential dieser Sensoren hin. Dieses wird in weiterführenden Arbeiten voll zur Entfaltung gelangen. Die viel versprechende Entwicklung, die bisher geleistet wurde, wird in einem Folgeprojekt mit der Deutschen Bundeswehr intensiviert und wird voraussichtlich auch in einem bereits bestehenden EU-Projekt zur Sprengstoffdetektion integriert.

8. Tabellenanhang

Im Folgenden werden die im Screening erhaltenen Sensorantworten der 10 MHz Schwingquarze dargestellt. Die Zahlen geben die Frequenzerniedrigung in Hz bei Beaufschlagung mit den Analyten in der angegebenen Konzentration wieder.

Anmerkung: Es treten bei gravimetrischen Messungen mit dem Schwingquarz immer auch wieder Frequenzverläufe auf, die „verrauscht“ und somit kaum auswertbar sind. Diese wurden in den Auswertungen nicht mit berücksichtigt. Auch wurden nicht alle vorhandenen Wirtsubstanzen mit jeglichen Analyten getestet. Die Anzahl der sich im Screening befindlichen Analyten wurde ständig erweitert, um immer genaueren Fragestellungen folgen zu können. Solche Fragestellungen ergaben sich in der Regel aus den laufenden Auswertungen der untersuchten Substanzen, weshalb dann auch nur ausgesuchte Wirtkandidaten weitergehend untersucht wurden.

Nicht auswertbare oder nicht vermessene Wirt-Gast-Pärchen sind im Tabellenanhang mit „ng“ gekennzeichnet.

Die Strukturen der in Kapitel 6 getesteten Triphenylketalen sind in Abbildung 106 dargestellt.

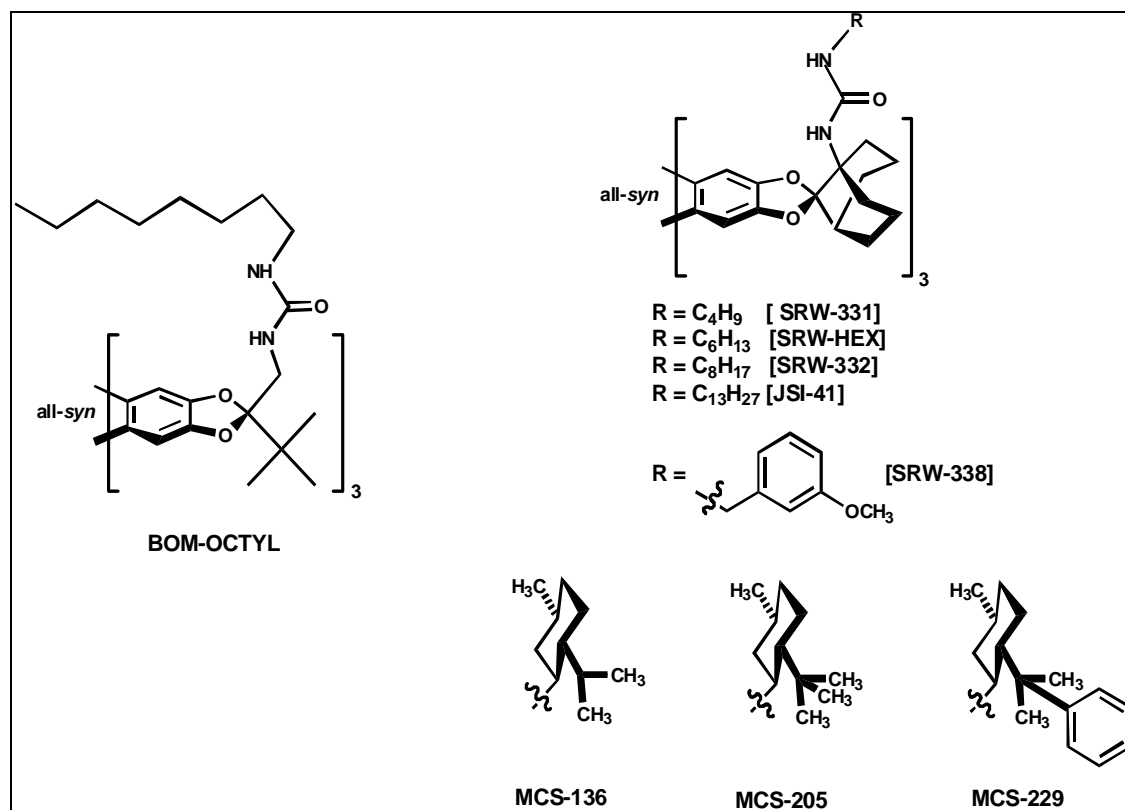


Abbildung 106: Getestete Triphenylketalen

	PHS- 5K[G1]-Ph	PHS- 17K[G1]-Ph	PHS- 5K[G2]-Ph2	PHS-10K[G2]- Ph2	PHS-5K[G3]- Ph4
Propanol 50 ppm	0	0	0	0	0
Propanol 100 ppm	0	0	0	0	0
Propanol 500 ppm	8	4	4	3	3
Propanal 100 ppm	0	0	0	0	0
Propanal 500 ppm	4	2	2	1	0
Propanal 1000 ppm	8	5	6	4	3
Propionsäureethylester 50 ppm	0	0	0	0	0
Propionsäureethylester 100 ppm	0	0	0	0	0
Propionsäureethylester 500 ppm	13	7	6	4	3
Propionsäure 50 ppm	15	9	8	6	8
Propionsäure 100 ppm	36	24	23	17	18
Propionsäure 500 ppm	160	135	97	91	71
Ameisensäure 50	4	2	3	2	3
Ameisensäure 100 ppm	12	7	11	9	13
Ameisensäure 500 ppm	46	31	41	28	31
Essigsäure 50	16	7	14	10	16
Essigsäure 100 ppm	22	11	19	13	17
Essigsäure 500 ppm	66	47	52	36	39
Propionsäure 50	15	9	8	6	8
Propionsäure 100 ppm	36	24	23	17	18
Propionsäure 500 ppm	160	135	97	91	71
Capronsäure 50	63	61	15	24	0
Capronsäure 100 ppm	116	124	33	59	26
Capronsäure 200 ppm	235	246	80	145	61
Valeriansäure 0,05 ppm	0	0	0	0	0
Valeriansäure 0,1 ppm	0	3	0	0	0
Valeriansäure 1 ppm	48	45	14	16	11
Valeriansäure 5 ppm	246	251	92	147	69
Acetonitril 50 ppm	0	0	0	0	0
Acetonitril 100 ppm	0	0	0	0	0
Acetonitril 500 ppm	6	4	5	4	2
Benzonitril 50 ppm	143	122	63	52	26
Benztonitril 100 ppm	208	193	99	88	46
Benzonitril 500 ppm	628	599	467	402	388
Anisol 50	33	26	8	9	3
Anisol 100 ppm	63	56	22	23	15
Anisol 500 ppm	251	244	104	122	57
Chlorbenzol 50	7	6	4	0	0
Chlorbenzol 100 ppm	25	21	8	7	0
Chlorbenzol 500 ppm	117	107	46	53	26
Nitrobenzen 50 ppm	201	184	76	80	45
Nitrobenzen 100 ppm	341	320	160	169	105
Nitrotoluen 50 ppm	488	450	193	226	103
Nitrotoluen 100 ppm	953	814	796	655	649

	PHS-5K[G1]-Ph	PHS-17K[G1]-Ph	PHS-5K[G2]-Ph2	PHS-10K[G2]-Ph2	PHS-5K[G3]-Ph4
Benzen 1000 ppm	24	26	11	13	7
Benzen 5000 ppm	95	115	40	62	20
Benzen 10000 ppm	168	217	76	122	36
Aceton 100 ppm	0	0	0	0	0
Aceton 500 ppm	0	0	0	0	0
Aceton 1000 ppm	12	5	6	5	7
Benzaldehyd 50 ppm	57	49	23	18	22
Benzaldehyd 100 ppm	102	103	43	40	38
Benzaldehyd 500 ppm	494	472	385	307	262
Acetophenon 50 ppm	247	246	121	105	32
Acetophenon 100 ppm	373	387	210	193	63
Acetophenon 200 ppm	699	673	648	459	499
Cyclohexan 100 ppm	0	0	0	0	0
Cyclohexan 500 ppm	5	7	0	4	0
Hexan 100 ppm	0	0	0	0	0
Hexan 500 ppm	3	5	0	3	0
Hexan 1000 ppm	9	8	0	5	0
1-Hexen 100 ppm	0	0	0	0	0
1-Hexen 500 ppm	0	0	0	0	0
1-Hexen 1000 ppm	0	0	0	0	0
1-Octen 100 ppm	6	6	0	3	0
1-Octen 500 ppm	25	32	8	16	0
1-Octen 1000 ppm	55	66	19	39	6
N-N-Dimethylanillin 50 ppm	83	93	20	27	15
N-N-Dimethylanillin 100 ppm	149	169	38	54	19
N-N-Dimethylanillin 200 ppm	284	320	78	118	39
Anillin 50 ppm	164	146	62	63	44
Anillin 100 ppm	271	255	133	136	98
Anillin 200 ppm	508	468	387	368	335
N-Methylanillin 50 ppm	186	163	70	75	39
N-Methylanillin 100 ppm	294	277	144	152	98
N-Methylanillin 200 ppm	477	479	311	312	245
Wasser 5000 ppm	15	8	16	6	6
Wasser 10000 ppm	15	9	17	6	8
Wasser 15000 ppm	15	9	20	8	10
Wasser 20000 ppm	24	13	25	16	20

	PHS-5K[G1]-Ph	PHS-17K[G1]-Ph	PHS-5K[G2]-Ph2	PHS-10K[G2]-Ph2	PHS-5K[G3]-Ph4
Nicotin 0,03 ppm	0	0	0	0	0
Nicotin 0,05 ppm	0	0	0	0	0
Nicotin 0,1 ppm	2	4	0	3	0
Nicotin 0,5 ppm	12	26	4	9	0
Nicotin 1 ppm	25	50	8	16	17
Nicotin 10 ppm	207	399	57	121	74
Nicotin 20 ppm	400	622	108	244	106
Butylmethylesther 500 ppm	0	0	0	0	0
Butylmethylesther 1000 ppm	0	0	0	0	0
MeOH 100 ppm	0	0	0	0	0
MeOH 200 ppm	0	0	0	0	0
MeOH 500 ppm	0	0	0	0	0
MeOH 1000 ppm	0	0	0	0	0
EtOH 100 ppm	0	0	0	0	0
EtOH 200 ppm	0	0	0	0	0
EtOH 500 ppm	0	0	0	0	0
EtOH 1000 ppm	6	0	0	0	0
Diethylamin 500 ppm	27	14	11	12	19
Diethylamin 1000 ppm	35	20	19	17	21
Triethylamin 500 ppm	0	0	0	0	0
Triethylamin 1000 ppm	0	0	0	0	0
Phenol 1 ppm	12	5	4	2	0
Phenol 5 ppm	45	30	20	15	13
Phenol 10 ppm	79	61	32	22	21
Phenol 50 ppm	226	227	105	85	69
Phenol 100 ppm	402	377	240	234	194
Phenol 200 ppm	851	721	962	682	841

	PHS-10K[G1]- OH2	PHS-17K[G1]- OH2	PHS-10K[G3]- OH8	PHS-17K[G3]- OH8
Propanol 50 ppm	0	0	0	ng
Propanol 100 ppm	0	0	0	ng
Propanol 500 ppm	36	36	10	ng
Propanal 100 ppm	0	0	0	ng
Propanal 500 ppm	23	23	4	ng
Propanal 1000 ppm	33	34	8	ng
Propionsäureethylester 50 ppm	0	0	0	ng
Propionsäureethylester 100 ppm	0	0	0	ng
Propionsäureethylester 500 ppm	20	17	1,7	ng
Propionsäure 50 ppm	145	114	ng	0
Propionsäure 100 ppm	247	204	ng	0
Propionsäure 500 ppm	625	501	ng	26
Ameisensäure 50	76	69	13	0
Ameisensäure 100 ppm	149	131	40	0
Ameisensäure 500 ppm	364	322	186	9
Essigsäure 50	141	113	ng	0
Essigsäure 100 ppm	187	161	ng	0
Essigsäure 500 ppm	418	346	ng	9
Propionsäure 50	145	114	ng	0
Propionsäure 100 ppm	247	204	ng	0
Propionsäure 500 ppm	625	501	ng	26
Capronsäure 50	377	221	ng	11
Capronsäure 100 ppm	508	329	ng	18
Capronsäure 200 ppm	733	503	ng	59
Valeriansäure 0,05 ppm	18	8	0	0
Valeriansäure 0,1 ppm	37	23	0	0
Valeriansäure 1 ppm	213	130	0	8
Valeriansäure 5 ppm	632	398	20	65
Acetonitril 50 ppm	0	0	0	0
Acetonitril 100 ppm	7	5	0	0
Acetonitril 500 ppm	22	23	5	0
Benzonitril 50 ppm	176	155	9	5
Benztonitril 100 ppm	246	222	27	11
Benzonitril 500 ppm	666	563	149	60
Anisol 50	51	37	2	4
Anisol 100 ppm	97	74	8	27
Anisol 500 ppm	237	208	18	52
Chlorbenzol 50	18	6	0	0
Chlorbenzol 100 ppm	45	26	0	3
Chlorbenzol 500 ppm	130	104	3	20
Nitrobenzen 50 ppm	254	194	9	11
Nitrobenzen 100 ppm	421	313	12	27
Nitrotoluen 50 ppm	525	341	11	51
Nitrotoluen 100 ppm	874	575	24	108

	PHS-10K[G1]- OH2	PHS-17K[G1]- OH2	PHS-10K[G3]- OH8	PHS-17K[G3]- OH8
Benzen 1000 ppm	34	24	9	7
Benzen 5000 ppm	77	85	27	17
Benzen 10000 ppm	116	109	38	31
Aceton 100 ppm	0	0	0	0
Aceton 500 ppm	0	0	0	0
Aceton 1000 ppm	31	17	0	0
Benzaldehyd 50 ppm	87	49	9	2
Benzaldehyd 100 ppm	163	89	24	9
Benzaldehyd 500 ppm	635	414	100	45
Acetophenon 50 ppm	268	209	28	14
Acetophenon 100 ppm	446	343	55	33
Acetophenon 200 ppm	804	597	137	73
Cyclohexan 100 ppm	3	0	0	0
Cyclohexan 500 ppm	12	6	0	0
Hexan 100 ppm	1	2	0	0
Hexan 500 ppm	8	5	0	0
Hexan 1000 ppm	13	11	0	0
1-Hexen 100 ppm	0	0	0	0
1-Hexen 500 ppm	0	0	0	0
1-Hexen 1000 ppm	0	0	0	0
1-Octen 100 ppm	16	12	0	0
1-Octen 500 ppm	42	34	0	3
1-Octen 1000 ppm	65	55	0	13
N-N-dimethylanillin 50 ppm	123	50	0	11
N-N-dimethylanillin 100 ppm	176	83	0	23
N-N-dimethylanillin 200 ppm	282	149	22	48
Anillin 50 ppm	329	189	12	11
Anillin 100 ppm	556	323	23	24
Anillin 200 ppm	884	527	94	47
N-Methylanillin 50 ppm	316	186		8
N-Methylanillin 100 ppm	468	272		20
N-Methylanillin 200 ppm	654	394		52
Wasser 5000 ppm	106	73	61	0
Wasser 10000 ppm	140	139	133	0
Wasser 15000 ppm	209	184	180	0
Wasser 20000 ppm	291	261	307	0

	PHS-10K[G1]- OH2	PHS-17K[G1]- OH2	PHS-10K[G3]- OH8	PHS-17K[G3]- OH8
Nicotin 0,03 ppm	6	0	0	0
Nicotin 0,05 ppm	11	0	0	0
Nicotin 0,1 ppm	28	4	0	4
Nicotin 0,5 ppm	88	30	0	7
Nicotin 1 ppm	137	49	0	11
Nicotin 10 ppm	560	259	12	93
Nicotin 20 ppm	1400	442	144	167
Butylmethylesther 500 ppm	0	0	0	0
Butylmethylesther 1000 ppm	0	0	0	0
MeOH 100 ppm	0	0	0	0
MeOH 200 ppm	6	0	0	0
MeOH 500 ppm	7	0	0	0
MeOH 1000 ppm	15	8		0
EtOH 100 ppm	18	7	0	0
EtOH 200 ppm	23	15	0	0
EtOH 500 ppm	36	27	9	0
EtOH 1000 ppm	49	44	20	0
Diethylamin 500 ppm	305	168	0	11
Diethylamin 1000 ppm	372	209	0	14
Triethylamin 500 ppm	0	0	0	0
Triethylamin 1000 ppm	0	0	0	0
Phenol 1 ppm	41	23	0	4
Phenol 5 ppm	140	99	7	13
Phenol 10 ppm	235	131	15	6
Phenol 50 ppm	565	346	42	27
Phenol 100 ppm	920	576	142	54
Phenol 200 ppm	1835	1313	1811	82

	Calix[4]	J1	JB482	JB473	JB468	JB 472	JB 483	JB 8
Ameisensäure 50 ppm	ng	ng	0	0	0	0	0	ng
Ameisensäure 100 ppm	4	4	22	2	2	3	2	ng
Ameisensäure 500 ppm	22	24	108	10	11	14	10	ng
Essigsäure 50 ppm	ng	ng	8	0	0	2	0	1
Essigsäure 100 ppm	10	9	12	0	0	5	0	2
Essigsäure 500 ppm	19	18	21	0	0	12	0	9
Propionsäure 50 ppm	6	0	8	4	2	3	2	2
Propionsäure 100 ppm	14	8	17	8	5	7	3	4
Propionsäure 500 ppm	69	42	60	24	17	31	17	15
Propanol 50 ppm	0	0	5	0	0	0	0	0
Propanol 100 ppm	0	0	8	0	0	0	0	0
Propanol 500 ppm	8	0	10	0	0	0	0	0
Propanal 400 ppm	0	0	0	0	0	0	0	0
Propanal 500 ppm	0	0	0	0	0	0	0	0
Propionsäuremethylester 500 ppm	0	0	ng	ng	ng	0	ng	ng
Aceton 500 ppm	0	0	0	0	0	0	0	0
Aceton 1000 ppm	0	0	0	0	0	0	0	0
Aceton 2000 ppm	0	0	4	2	0	0	1	0
Aceton 5000 ppm	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	0
Diethylamin 200 ppm	ng	ng	3	2	0	0	1	0
Diethylamin 300 ppm	ng	ng	5	4	0	0	1	0
Diethylamin 400 ppm	ng	ng	7	5	0	0	2	0
Diethylamin 500 ppm	6	0	9	5	0	0	3	0
Triethylamin 200 ppm	ng	ng	0	0	0	0	0	0
Triethylamin 300 ppm	ng	ng	2	0	0	0	0	0
Triethylamin 400 ppm	ng	ng	3	0	0	0	0	0
Triethylamin 500 ppm	0	0	4	0	0	0	0	0
Anillin 50 ppm	ng	ng	12	8	7	ng	5	6
Anillin 100 ppm	21	28	20	15	14	23	11	10
Anillin 200 ppm	ng	ng	39	31	26	ng	23	19
N-Methylanillin 50 ppm	ng	ng	11	9	5	ng	9	5
N-Methylanillin 100 ppm	ng	ng	17	18	9	ng	17	10
N-Methylanillin 200 ppm	ng	ng	35	30	20	ng	25	20
N-N-Dimethylanilin 50 ppm	ng	ng	6	6	2	ng	4	4
N-N-Dimethylanilin 100 ppm	7	11	10	11	5	8	10	8
N-N-Dimethylanilin 500 ppm	ng	ng	65	69	38	ng	65	39

	Calix[4]	J1	JB482	JB473	JB468	JB 472	JB 483	JB 8
Acetonitril 50 ppm	ng	ng	0	0	0	0	0	0
Acetonitril 100 ppm	ng	ng	0	0	0	0	0	0
Acetonitril 500 ppm	4	0	0	0	0	0	0	0
Benzonitril 50 ppm	ng	ng	5	3	3	ng	4	3
Benzonitril 100 ppm	43	22	9	5	5	8	7	6
Benzonitril 500 ppm	100	79	44	33	31	44	34	25
Nitromethan 50 ppm	ng	ng	0	0	0	0	0	0
Nitromethan 100 ppm	2	0	0	0	0	0	0	0
Nitromethan 500 ppm	ng	ng	5	0	0	ng	0	0
Nitrobenzen 50 ppm	ng	ng	14	8	9	ng	8	5
Nitrobenzen 100 ppm	38	30	21	18	17	24	16	11
Nitrobenzen 150 ppm	ng	ng	32	28	24	ng	24	17
Nitrobenzen 200 ppm	ng	ng	41	38	31	ng	31	22
2-Nitrotoluen 10 ppm	ng	ng	11	7	6	ng	7	3
2-Nitrotoluene 50 ppm	ng	ng	34	27	19	ng	26	18
2-Nitrotolen 100 ppm	103	117	72	68	45	57	57	35
3-Nitrotoluen 10 ppm	ng	ng	5	1	1	ng	2	2
3-Nitrotoluen 50 ppm	ng	ng	18	12	8	ng	10	10
3-Nitrotoluen 100 ppm	ng	ng	33	30	19	ng	23	18
4-Nitrotoluen 50 ppm	ng	ng	6	6	4	ng	4	5
4-Nitrotoluen 100 ppm	ng	ng	19	18	14	ng	15	15
Acetophenon 50 ppm	19	26	15	11	6	9	11	8
Acetophenon 100 ppm	36	46	29	23	14	20	20	15
Acetophenon 200 ppm	64	90	65	43	34	45	45	31
Anisol 50 ppm	3	5	12	8	7	2	1	2
Anisol 100 ppm	4	8	20	15	14	4	2	4
Anisol 500 ppm	17	22	ng	ng	ng	16	ng	12
Benzaldehyd 50 ppm	8	9	8	4	2	4	4	3
Benzaldehyd 100 ppm	13	14	16	7	5	9	7	7
Benzaldehyd 500 ppm	25	26	65	39	30	19	34	29
Phenol 10 ppm	7	2	6	3	2	4	0	2
Phenol 50 ppm	26	23	34	19	15	21	11	10
Phenol 100 ppm	40	43	61	38	28	36	23	19
Phenol 150 ppm	53	61	94	53	46	48	36	27
Phenol 200 ppm	63	78	128	79	57	58	49	36

	JB53	JB 86	JB 87	Z91	JB30
Ameisensäure 50 ppm	0	0	0	ng	2
Ameisensäure 100 ppm	0	5	3	ng	3
Ameisensäure 500 ppm	9	27	19	ng	32
Essigsäure 50 ppm	2	ng	ng	2	8
Essigsäure 100 ppm	4	9	11	4	13
Essigsäure 500 ppm	14	20	33	14	30
Propionsäure 50 ppm	4	5	ng	3	12
Propionsäure 100 ppm	8	12	ng	6	20
Propionsäure 500 ppm	36	40	ng	21	63
Propanol 50 ppm	0	0	0	0	4
Propanol 100 ppm	0	0	0	0	8
Propanol 500 ppm	0	0	0	0	11
Propanal 400 ppm	0	0	0	0	0
Propanal 500 ppm	0	0	0	0	0
Propionsäuremethylester 500 ppm		0	0		
Aceton 500 ppm	0	0	0	0	4
Aceton 1000 ppm	0	0	9	0	5
Aceton 2000 ppm	2	0	19	0	6
Aceton 5000 ppm	8	ng	ng	0	11
Diethylamin 200 ppm	0	0	ng	0	0
Diethylamin 300 ppm	0	0	ng	0	0
Diethylamin 400 ppm	0	0	ng	0	0
Diethylamin 500 ppm	0	0	8	0	20
Triethylamin 200 ppm	0	0	0	0	0
Triethylamin 300 ppm	0	0	0	0	0
Triethylamin 400 ppm	0	0	0	0	0
Triethylamin 500 ppm	0	0	0	0	12
Anillin 50 ppm	25	ng	ng	6	36
Anillin 100 ppm	47	27	112	11	60
Anillin 200 ppm	102	ng	ng	20	110
N-Methylanillin 50 ppm	24			5	32
N-Methylanillin 100 ppm	53			10	56
N-Methylanillin 200 ppm	116			21	109
N-N-Dimethylanilin 50 ppm	3	ng	ng	4	14
N-N-Dimethylanilin 100 ppm	16	12	4	8	28
N-N-Dimethylanilin 500 ppm	231	ng	ng	37	174

	JB53	JB 86	JB 87	Z91	JB30
Acetonitril 50 ppm	0	0	0	0	0
Acetonitril 100 ppm	0	0	0	0	0
Acetonitril 500 ppm	0	0	0	0	0
Benzonitril 50 ppm	18	ng	ng	3	21
Benzonitril 100 ppm	35	6	75	6	35
Benzonitril 500 ppm	190	46	407	24	154
Nitromethan 50 ppm	0	0	0	0	0
Nitromethan 100 ppm	0	0	2	0	0
Nitromethan 500 ppm	3	ng	ng	0	5
Nitrobenzen 50 ppm	36	ng	ng	6	45
Nitrobenzen 100 ppm	82	20	220	11	71
Nitrobenzen 150 ppm	129	ng	ng	16	99
Nitrobenzen 200 ppm	183	ng	ng	22	131
2-Nitrotoluen 10 ppm	20	ng	ng	4	32
2-Nitrotoluen 50 ppm	124	ng	ng	18	109
2-Nitrotoluen 100 ppm	298	74	1388	37	250
3-Nitrotoluen 10 ppm	8	ng	ng	2	16
3-Nitrotoluen 50 ppm	57	ng	ng	10	56
3-Nitrotoluen 100 ppm	141	ng	ng	19	108
4-Nitrotoluen 50 ppm	31	ng	ng	4	33
4-Nitrotoluen 100 ppm	105	ng	ng	13	89
Acetophenon 50 ppm	42	15	103	8	50
Acetophenon 100 ppm	92	28	203	16	90
Acetophenon 200 ppm	225	59	788	30	201
Anisol 50 ppm	7	1	29	2	8
Anisol 100 ppm	12	3	49	4	12
Anisol 500 ppm	47	14	136	12	46
Benzaldehyd 50 ppm	10	4	43	4	24
Benzaldehyd 100 ppm	23	7	90	7	38
Benzaldehyd 500 ppm	177	17	162	30	158
Phenol 10 ppm	8	8	10	3	6
Phenol 50 ppm	38	39	45	12	54
Phenol 100 ppm	82	57	74	20	118
Phenol 150 ppm	133	79	105	27	177
Phenol 200 ppm	188	96	132	34	234

	JB55	JB 80	JB 75	JB118	JB454
Ameisensäure 50 ppm	5	0	0	2	0
Ameisensäure 100 ppm	6	10	3	4	0
Ameisensäure 500 ppm	51	52	24	16	8
Essigsäure 50 ppm	12	ng	ng	6	2
Essigsäure 100 ppm	18	36	11	9	4
Essigsäure 500 ppm	49	83	36	22	13
Propionsäure 50 ppm	19	15	10	11	4
Propionsäure 100 ppm	33	29	26	18	7
Propionsäure 500 ppm	107	ng	142	50	24
Propanol 50 ppm	6	0	0	0	0
Propanol 100 ppm	10	0	0	0	0
Propanol 500 ppm	15	7	6	0	0
Propanal 400 ppm	0	0	0	0	0
Propanal 500 ppm	0	0	0	0	0
Propionsäuremethylester 500 ppm	ng	0	0	ng	ng
Aceton 500 ppm	3	0	0	3	0
Aceton 1000 ppm	4	3	2	5	1
Aceton 2000 ppm	6	8	5	8	3
Aceton 5000 ppm	11	ng	ng	16	8
Diethylamin 200 ppm	0	ng	ng	0	0
Diethylamin 300 ppm	0	ng	ng	0	0
Diethylamin 400 ppm	0	ng	ng	0	0
Diethylamin 500 ppm	20	25	8	10	0
Triethylamin 200 ppm	0	0	0	0	0
Triethylamin 300 ppm	0	0	0	0	0
Triethylamin 400 ppm	0	0	0	0	0
Triethylamin 500 ppm	16	0	0	6	0
Anillin 50 ppm	39	ng	ng	23	12
Anillin 100 ppm	69	177	118	38	19
Anillin 200 ppm	130	ng	ng	61	32
N-Methylanillin 50 ppm	28	ng	ng	20	10
N-Methylanillin 100 ppm	56	ng	ng	34	19
N-Methylanillin 200 ppm	115	ng	ng	59	33
N-N-Dimethylanilin 50 ppm	13	ng	ng	12	3
N-N-Dimethylanilin 100 ppm	30	75	79 kg	23	7
N-N-Dimethylanilin 500 ppm	202	ng	ng	91	43

	JB55	JB 80	JB 75	JB118	JB454
Acetonitril 50 ppm	0	0	0	0	0
Acetonitril 100 ppm	0	0	0	0	0
Acetonitril 500 ppm	0	0	0	0	0
Benzonitril 50 ppm	15	ng	ng	17	7
Benzonitril 100 ppm	26	71	55	26	14
Benzonitril 500 ppm	132	680	466	81	44
Nitromethan 50 ppm	0	0	0	0	0
Nitromethan 100 ppm	0	3	0	0	0
Nitromethan 500 ppm	4	ng	ng	6	0
Nitrobenzen 50 ppm	29	ng	ng	40	16
Nitrobenzen 100 ppm	56	289	256	67	26
Nitrobenzen 150 ppm	85	ng	ng	89	34
Nitrobenzen 200 ppm	118	ng	ng	110	41
2-Nitrotoluen 10 ppm	20	ng	ng	28	8
2-Nitrotoluene 50 ppm	98	ng	ng	90	30
2-Nitrotolen 100 ppm	227	934	1529	168	56
3-Nitrotoluen 10 ppm	8	ng	ng	10	4
3-Nitrotoluen 50 ppm	46	ng	ng	37	19
3-Nitrotoluen 100 ppm	100	ng	ng	63	33
4-Nitrotoluen 50 ppm	24	ng	ng	26	11
4-Nitrotoluen 100 ppm	79	ng	ng	57	27
Acetophenon 50 ppm	40	196	142	30	15
Acetophenon 100 ppm	78	350	392	48	26
Acetophenon 200 ppm	175	642	936	84	49
Anisol 50 ppm	5	66	12	6	4
Anisol 100 ppm	7	95	26	11	7
Anisol 500 ppm	50	226	173	38	21
Benzaldehyd 50 ppm	11	96	37	14	8
Benzaldehyd 100 ppm	18	152	84	24	13
Benzaldehyd 500 ppm	164	235	179	85	46
Phenol 10 ppm	19	4	3	5	4
Phenol 50 ppm	103	42	40	40	20
Phenol 100 ppm	182	86	76	70	32
Phenol 150 ppm	256	145	119	98	43
Phenol 200 ppm	327	202	154	120	52

	JB262	JB267	JB 256	JB261	JB42	JB150
Ameisensäure 50 ppm	0	2	0	7	4	12
Ameisensäure 100 ppm	2	15	5	22	26	38
Ameisensäure 500 ppm	14	41	38	68	96	113
Essigsäure 50 ppm	4	5	ng	11	8	9
Essigsäure 100 ppm	7	7	25	10	9	9
Essigsäure 500 ppm	21	13	66	30	18	22
Propionsäure 50 ppm	6	14	27	33	30	35
Propionsäure 100 ppm	15	24	56	61	64	83
Propionsäure 500 ppm	63	100	202	196	252	293
Propanol 50 ppm	0	4	0	8	2	3
Propanol 100 ppm	0	6	0	13	5	5
Propanol 500 ppm	4	14	9	36	23	22
Propanal 400 ppm	0	0	0	5	0	0
Propanal 500 ppm	0	0	0	6	0	0
Propionsäuremethylester 500 ppm	ng	ng	0	ng	ng	ng
Aceton 500 ppm	3	2	5	6	4	16
Aceton 1000 ppm	5	5	10	10	5	20
Aceton 2000 ppm	7	19	16	33	22	46
Aceton 5000 ppm	16	ng	ng	ng	ng	ng
Diethylamin 200 ppm	0	22	ng	25	60	65
Diethylamin 300 ppm	0	27	ng	30	85	76
Diethylamin 400 ppm	0	30	ng	33	88	80
Diethylamin 500 ppm	12	30	31	37	93	82
Triethylamin 200 ppm	0	6	0	20	17	23
Triethylamin 300 ppm	0	8	0	27	24	29
Triethylamin 400 ppm	0	9	0	32	29	33
Triethylamin 500 ppm	10	10	0	35	35	35
Anillin 50 ppm	79	68	ng	125	129	69
Anillin 100 ppm	144	142	236	220	260	136
Anillin 200 ppm	302	376	ng	419	536	265
N-Methylanillin 50 ppm	89	87		171	135	63
N-Methylanillin 100 ppm	182	170		269	267	121
N-Methylanillin 200 ppm	395	421		514	505	222
N-N-Dimethylanilin 50 ppm	46	55	ng	120	82	37
N-N-Dimethylanilin 100 ppm	90	113	95	204	173	68
N-N-Dimethylanilin 500 ppm	880	923	ng	957	1056	373

	JB262	JB267	JB 256	JB261	JB42	JB150
Acetonitril 50 ppm	0	0	0	1	0	0
Acetonitril 100 ppm	0	0	0	1	0	0
Acetonitril 500 ppm	0	4	0	9	3	3
Benzonitril 50 ppm	61	29	ng	78	61	33
Benzonitril 100 ppm	107	52	123	127	129	68
Benzonitril 500 ppm	652	541	565	658	804	337
Nitromethan 50 ppm	2	0	0	4	0	0
Nitromethan 100 ppm	3	2	5	6	0	0
Nitromethan 500 ppm	12	9	ng	19	8	5
Nitrobenzen 50 ppm	136	116	ng	182	150	65
Nitrobenzen 100 ppm	257	258	329	367	322	134
Nitrobenzen 150 ppm	410	397	ng	530	501	207
Nitrobenzen 200 ppm	586	579	ng	695	703	289
2-Nitrotoluen 10 ppm	107	83	ng	171	95	49
2-Nitrotoluene 50 ppm	472	431	ng	577	546	228
2-Nitrotolen 100 ppm	1272	1094	1171	1176	1362	486
3-Nitrotoluen 10 ppm	50	41	ng	107	37	15
3-Nitrotoluen 50 ppm	204	181	ng	321	258	106
3-Nitrotoluen 100 ppm	486	462	ng	564	586	227
4-Nitrotoluen 50 ppm	109	100	ng	210	112	45
4-Nitrotoluen 100 ppm	323	292	ng	436	361	145
Acetophenon 50 ppm	151	129	275	221	180	108
Acetophenon 100 ppm	329	366	472	427	384	207
Acetophenon 200 ppm	805	886	778	890	910	441
Anisol 50 ppm	25	18	64	125	16	12
Anisol 100 ppm	43	27	101	220	30	25
Anisol 500 ppm	179	ng	266	ng	ng	ng
Benzaldehyd 50 ppm	50	29	139	74	41	28
Benzaldehyd 100 ppm	90	52	200	123	97	58
Benzaldehyd 500 ppm	594	541	305	631	694	346
Phenol 10 ppm	9	14	26	48	3	39
Phenol 50 ppm	56	78	105	193	321	251
Phenol 100 ppm	114	170	165	333	565	437
Phenol 150 ppm	187	306	236	495	807	657
Phenol 200 ppm	292	474	295	765	1064	925

	MPI-4	MPI-5	MPI-6	MPI-7	MPI-8	MPI-9	MPI-10
2-Nitrotoluen 10 ppm	564	173	558	617	558	355	489
2-Nitrotoluen 50 ppm	1307	867	1591	1841	1245	1248	1554
2-Nitrotoluen 100 ppm	1923	1504	2290	2732	1799	2018	2276
3-Nitrotoluen 10 ppm	389	290	396	427	233	353	379
3-Nitrotoluen 50 ppm	715	621	846	932	489	794	794
3-Nitrotoluen 100 ppm	1014	982	1315	1469	730	1276	1284
4-Nitrotoluen 10 ppm	375	326	440	488	256	398	427
4-Nitrotoluen 50 ppm	669	635	816	908	560	773	781
4-Nitrotoluen 100 ppm	939	899	1170	1310	794	1154	1140
Nitromethan 100 ppm	18	0	5	12	10	8	5
DNT 200 ppb	328	398	403	403	204	310	312
Nitrobenzen 50 ppm	446	429	523	624	345	530	514
Nitrobenzen 100 ppm	635	622	794	902	481	803	762
Nitrobenzen 150 ppm	817	794	1043	1175	612	1070	996
Nitrobenzen 200 ppm	1003	973	1314	1449	743	1324	1248
Benzonitril 50 ppm	379	345	424	485	233	401	401
Benzonitril 100 ppm	497	476	568	643	323	523	537
Benzonitril 500 ppm	1183	1091	1483	1615	831	1455	1394
Benzaldehyd 50 ppm	367	305	386	423	268	367	365
Benzaldehyd 100 ppm	469	418	492	524	375	468	471
Benzaldehyd 500 ppm	1187	959	1337	1401	1061	1262	1252
Acetophenon 50 ppm	691	638	755	773	512	686	692
Acetophenon 100 ppm	957	877	1068	1109	714	951	985
Acetophenon 200 ppm	1524	1439	1736	1818	1170	1644	1621
Anisol 50 ppm	276	219	295	324	172	288	291
Anisol 100 ppm	370	319	403	459	241	400	397
Anisol 500 ppm	712	738	852	965	498	834	846
Anilin 50 ppm	469	355	374	597	312	377	369
Anilin 100 ppm	648	523	532	874	468	537	536
Anilin 200 ppm	925	799	810	1314	694	793	836
Phenol 10 ppm	284	211	240	421	166	233	242
Phenol 50 ppm	616	539	429	1113	433	415	429
Phenol 100 ppm	849	794	582	1554	630	565	594
N-N-Dimethylanillin 10 ppm	474	397	460	595	282	446	466
N-N-Dimethylanillin 100 ppm	600	571	607	817	385	603	621
N-Methylanilin 50 ppm	533	463	530	716	312	505	507
N-Methylanilin 100 ppm	709	644	707	986	452	679	689
N-Methylanilin 200 ppm	994	987	1036	1427	676	982	1020

	MPI- 4	MPI- 5	MPI- 6	MPI- 7	MPI- 8	MPI- 9	MPI- 10
Propanol 50 ppm	45	16	49	28	10	35	31
Propanol 100 ppm	67	26	65	50	20	55	48
Propanol 500 ppm	141	71	116	129	80	112	102
Propionsäure 50 ppm	166	67	100	203	153	92	83
Propionsäure 100 ppm	260	129	171	359	269	160	145
Propionsäure 500 ppm	574	415	446	965	714	415	379
Essigsäure 50 ppm	104	28	52	134	95	44	39
Essigsäure 100 ppm	146	51	78	203	151	68	62
Essigsäure 500 ppm	288	155	189	468	370	173	160
Ameisensäure 100 ppm	53	21	16	116	86	14	12
Diethylamin 500 ppm	307	67	68	96	1026	55	52
Triethylamin 500 ppm	160	80	65	85	132	59	53

9. Literaturverzeichnis

- [1] M. Spehr, K. Schwane, S. Heilmann, G. Gisselmann, T. Hummel, H. Hatt., Dual capacity of a human olfactory receptor. *Curr Biol.* **2004** 14(19).
- [2] A. Hulanicki, S. Glab, F. Ingman, *IUPAC Discussion Paper*, Commission V.I. **1989**.
- [3] T. Hofmann, P. Schieberle, C. Krummel, A. Freiling, J. Bock, L. Heinert, D. Kohl: „High resolution gas chromatography/selective odorant measurement by multisensor array (HRGC/SOMSA): a useful approach to standardise multisensor arrays for use in detection of key food odorants“, *Sens. Actuators B*, **1997**, 41, 81-87.
- [4] K. Cammann, U. Lemke, A. Rohen, J. Sander, H. Wilken, B. Winter: „Chemo- und Biosensoren – Grundlagen und Anwendung“, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 519-541.
- [5] W. Göpel, New materials and transducers for chemical sensors, *Sens. Actuators B* **1994**, 18-19, 1-21.
- [6] J. Janata, M. Josowicz, D. M. DeVaney, *Anal. Chem.* 1994, 66, 207R-228R
- [7] J. W. Gardner, P. N. Bartlett, *Electronic Noses Principles and Applications*, Oxford, **1999**.
- [8] A. Rose1, Z. Zhu, C. F. Madigan, T. M. Swager, V. Bulovi, Sensitivity gains in chemosensing by lasing action in organic polymers, *Nature*, **2005**, 434, 876-879
- [9] www.nomadics.com aufgerufen am 20.10.2006
- [10] B. Graewe, T. Jonischkeit, K. Woelk, J. Bargon, Von der Waage zur elektronischen Nase, *Chem. unserer Zeit*, **2003**, 37, 212-213
- [11] G. Gauglitz, A. Brecht, J. Ingenhoff, G. Kraus, W. Göpel, H.-E. Endres, S. Dorst, H. Sandmaier, A. Richter, *Spektrum der Wissenschaft – Dossier: Mikrosystemtechnik*, **1996**, 66-81.
- [12] J. Reinbold, K. Cammann, E. Weber, C. Reutel, *J. Prakt. Chem.*, **1999**, 341, 252- 263.

-
- [13] D. Udelhofen, M. Veit, *GIT Labor-Fachzeitschrift*, **2000**, 3, 222-234.
- [14] H. V. Shurmer, J. W. Gardner, H. T. Chan, *Sens. Actuators*, **1989**, 18, 361-371.
- [15] J. Müller-Albrecht, *Dissertation Chemie Universität Bonn*, **2000**.
- [16] B. Neubig, W. Briese, Das große Quarzkochbuch: Quarze, Quarzoszillatoren, Franzis-Verlag GmbH, Feldkirchen, **1997**.
- [17] J. Auge, Dissertation an der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, **1995**.
- [18] L. Spassov, Piezoelectric Quartz Resonators as Highly Sensitive Temperature Sensors: *Sens. Actuators A*, **1992**, 30, 67-72.
- [19] I.I. Postnikov, Effect of Temperature on Frequency Characteristics of Contoured Quartz Thickness-Shear-Type Vibrators: *Acoustical Physics*, **1994**, 40 586-592.
- [20] G. Sauerbrey, *Z. Phys.*, **1959**, 155, 206-222.
- [21] Quartz Crystals for Electrical Circuits; R.A. Heising; van Nordstrand, New York (1946).
- [22] Physical Adsorption on Solid Surfaces; W.L. Lec; Washington (1975).
- [23] D. Ward, Z. Lin, C. Yip, S. Joseph, Operation of an Ultrasensitive 30-MHz Quartz Crystal Microbalance in Liquids, *Anal. Chem.*, **1993**, 65, 1546-1551.
- [24] <http://www.qsl.net/dk1ag/fhka.pdf>, aufgerufen im November 2006.
- [25] J.A. Riddeck, W.B. Bunger, *Organic Solvents*, **1986**, 4th Edition, Wiley&Sons, New York.
- [26] R. Juraschek, *Dissertation Chemie Universität Bonn*, **1997**.
- [27] U. Schramm, *Dissertation Chemie Universität Bonn*, **1999**.
- [28] J. B. Fenn, Elektrospray: Molekulare Elefanten lernen das Fliegen, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 3999-4024.
- [29] J. V. Iribarne, B. A. Thomson, Evaporation of Small Ions from Charged Droplets, *J. Chem. Phys.*, **1976**, 64, 2287-2294.
- [30] E. Fischer, *Ber. Deutsch. Chem.*, **1894**, 3, 2985.
- [31] F. Dickert, *Chemie in unsere Zeit*, **1994**, 3, 138-143.

-
- [32] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, *60*, 309-319.
- [33] VDI Richtlinie 3490, Blatt 13, VDI-Verlag, Düsseldorf, **1980**.
- [34] S. Maric, *Dissertation Chemie Universität Bonn*, **2003**.
- [35] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, **1968**, *49. Edn.*, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio.
- [36] F.L. Dickert, A. Haunschild, Sensor Materials for Solvent Vapor Detection – Donor-Acceptor and Host-Guest Interactions, *Adv. Mater.*, **1993**, *5*, 887-895.
- [37] A. Hierlemann, U. Weimar, G. Kraus, M. Schweizer-Berberich, W. Göpel, Polymerbased sensor arrays and multicomponent analysis for the detection of hazardous organic vapours in the environment, *Sens. Actuators B*, **1995**, *26-27*, 126-134.
- [38] F.L. Dickert, U. Geiger, K. Weber, Modified cyclodextrines as mass-sensitive coatings for solvent vapour detection, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1999**, *364*, 128-132.
- [39] F.L. Dickert, A. Haunschild, M. Reif, W.E. Bulst, Sensors for Organic Solvent Detection in the ppm Range Based on Dioxo[6.1.6.1]paracyclophanes – From Molecular Modeling to Analyte Recognition, *Adv. Mater.*, **1993**, *5*, 277-279.
- [40] C. Heil, G.R. Windscheif, S. Braschohs, J. Flörke, J. Gläser, M. Lopez, J. Müller-Albrecht, U. Schramm, J. Bargon, F. Vögtle, Highly selective sensor materials for discriminating carbonyl compounds in the gas phase using quartz microbalances“, *Sens. Actuators B*, **1999**, *61*, 51-58.
- [41] M. Kaspar, H. Stadler, T. Weiss, C. Ziegler, Thickness shear mode resonators in bioanalysis, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **2000**, *366*, 602-610.
- [42] E. Fischer, Einfluss der Configuration auf die Wirkung der Enzyme, *Ber. Deutsch. Chem.* **1894**, *3*, 2985.
- [43] A. L. Lehninger, Prinzipien der Biochemie, Spektrum Akad. Verlag Heidelberg, 2. Aufl. **1994**.
- [44] A. Werner, *Zeitschr. Anorg. Chem.*, **1893**, *3*, 267.

-
- [45] V. Wendel, Neuartige Wirt-Gast-Komplexe basierend auf Cycloheptatrienbausteinen, Dissertation an der Humboldt-Universität zu Berlin, **1998**, 4-5.
- [46] a. J.-M. Lehn, Perspectives in Supramolecular Chemistry - From Molecular Recognition towards Molecular Information Processing and Self-Organization, *Angew. Chem.*, **1990**, 102, 1347-1362.
- b. L.R. MacGillivray, J.L. Atwood: „Strukturelle Klassifizierung von sphärischen molekularen Wirten und allgemeine Prinzipien für ihren Entwurf“, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1304-1319.
- [47] D. Philp, J. F. Stoddart, Self-Assembly in Natural and Unnatural Systems, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 1154-1196.
- [48] P. W. Atkins, Physikalische Chemie, 2. korrigierte Auflage, VCH-Weinheim, **1990**.
- [49] J. Issberger, R. Moors, F. Vögtle, Dendrimere: Von Generationen zu Funktionalitäten und Funktionen, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2507-2514.
- [50] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, Cascade- and Nonskid-Chainlike-Synthesis of Molecular Cavity Topologies, *Synthesis*, **1978**, 2, 155-158.
- [51] http://www.chemie.uni-bonn.de/oc/ak_vo/ aufgerufen am 10.05.2005
- [52] F. Morgenroth, *Dissertation Chemie*, Johannes Gutenberg Universität, Mainz **1999**.
- [53] S.M. Grayson, J.M.J. Frechet, Divergent Synthesis of Dendronized Poly(*p*-hydroxystyrene), *Macromolecules*, **2001**, 34, 6542-6544.
- [54] <http://socrates.berkeley.edu/~jfrechet/>
- [55] V. Böhmer, Calixarenes, Macrocycles with (Almost) Unlimited Possibilities, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 713-745.
- [56] A. Casnati, Calixarenes: From Chemical Curiosity to a Rich Source for Molecular Receptors, *Gazz. Chim. Ital.*, **1997**, 127, 637-649.
- [57] J. Schatz, Calixarenes as Receptor Molecules, Inverse Phase Transfer Catalysts and Simple Enzyme Mimics, Habilitationsschrift an der Universität Ulm, **2002**.
- [58] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1872, 5, 25.

-
- [59] L.H. Baekeland, U. S. Patent 942,699, Oktober **1908**.
- [60] A. Zinke, E. Ziegler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1944**, 77, 264-272.
- [61] C.D. Gutsche, B. Dhawan, K.H. No, R. Muthukrishnan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 3782-3792.
- [62] C.D. Gutsche, B. Dhawan, M. Leonis, D. Stewart, *J. Org. Chem.*, **1990**, 68, 238.
- [63] V. Böhmer, *Liebigs Ann.*, **1997**, 2019-2030.
- [64] H. Kämmerer, G. Happel, V. Böhmer, D. Rathy, *Monatshefte für Chemie*, **1978**, 109, 767-773.
- [65] C.D. Gutsche, Calixarenes, Monographs in Supramolecular Chemistry Vol. 1., J.F. Stoddart (Ed.), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1989**.
- [66] J. Lörger, *Dissertation Chemie Universität Bonn*, **2005**
- [67] K. Müllen, *Macromolecules* 2001, 34, 187;
- [68] M. Schlupp, T. Weil, A.J. Berresheim, U.M. Wiesler, J. Bargon, K. Müllen, *Angew. Chem.*, **2001**, 113, 4124-4129.
- [69] C. Kreutz, J. Lörger, B. Graewe, J. Bargon, M. Yoshida, Z. Fresco J. M. J. Fréchet, *Sensors* **2006**, 6, 335-340
- [70] S. R. Waldvogel, C.A. Schalley, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2580-2583.
- [71] S. R. Waldvogel, Abschlussbericht MoSEV 2005, unveröffentlichtes Dokument.

Wissenschaftliche Publikationen/Beiträge:

- Kristóf Vízvárdi, Christian Kreutz, Alexander S. Davis, Vincent P. Lee, Benjamin J. Philmus, Ondrej Simo and Katja Michael, Phototransamidation as a Method for the Synthesis of *N*-Glycosyl Asparagines, *Chemistry Letters*, Vol. 32 (**2003**), No. 4, pp.348-349.
- C. Kreutz, B.Graewe, M. Schlupp, J. Müller-Albrecht, S. Gestermann, F. Vögtle, J. Bargon, Dendrimers as sensor-active layers for discriminating solvents in the gas phase using quartz microbalances, **2003**, *International Dendrimer Symposium 3*.
- Supramolecular Systems: Selective Layers for Mass-Sensitive Sensors, J. Bargon, J.W. Lörger, C. Kreutz, H. Wennemers, P. Krattinger, M. Conza, M. Nold, **2003**, *Templates (SFB-624)*.
- Bis(imino)phosphoranes as highly selective layers for the detection of volatile compounds, C. Kreutz, J.W. Lörger, J. Bargon, C. Overländer, E. Niecke, **2003**, *Templates (SFB-624)*.
- A quartz microbalance sensor for the detection of acrylamide, Guido Kleefisch, Christian Kreutz, Joachim Bargon, Gabriele Silva, and Christoph A. Schalley, *Sensors* **2004**, 4, 136-146.
- Diketopiperazine Receptors: A novel class of highly selective layers for quartz crystal microbalance application, J.W. Lörger, C.Kreutz, J.Bargon, P. Krattinger, M. Nold, M. Conza, H. Wennemers, **2005**, *Sensors and Actuators B*, 107, 366-371.
- Synthesis of glycosyl amino acids by light induced coupling of photoreactive amino acids with glycosylamines and 1-C-aminomethyl glycosides, O. Simo, V.P. Lee, A.S. Davis, C. Kreutz, P.H. Gross, P.R. Jones, K. Michael, *Carbohydrate Research* **2005**, 340, 557-566.
- A versatile method for coating SPME-needles and application for the Detection of Acrylamide in Chips, G. K.K. Kleefisch, C. Kreutz, J. W. Lörger,, J. Bargon. C.Schalley, **2005**, *to be published*.
- Modern High Frequency quartz microbalances: A promising path to highly sensitive electronic noses, C.Kreutz, J. Lörger, B Gräwe, J.Bargon, M. Yoshida, J.M.J. Frechet, **2005**, *Sensors*,6, 335-340.